

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 13 NOVEMBRE 1946.

PRÉSIDENTENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **CONSTANTIN STATESCU**, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Bucarest, Membre du Comité International des Poids et Mesures, qui assiste à la séance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variation du méthanol du bois avec l'âge.*

Note de MM. **GABRIEL BERTRAND** et **LAZARE SILBERSTEIN**.

Nous avons montré que les proportions d'acide acétique qui existent à l'état de combinaison dans la partie ligneuse des arbres de nos bois et de nos forêts varient avec le degré de développement de la partie considérée. En comparant le bois des jeunes rameaux à celui des rameaux plus âgés, puis des branches de plus en plus grosses et enfin du tronc, on trouve que, d'une manière générale, la proportion de l'acide acétique est maxima au début de l'apparition de l'organe et diminue progressivement dans la suite. La variation peut atteindre environ 20 % lorsqu'on passe d'un bois de première année à celui du tronc, dans lequel elle ne change pratiquement plus ⁽¹⁾.

Nous avons cherché si le méthanol ou alcool méthylique, engagé également à l'état de combinaison dans les tissus lignifiés ⁽²⁾ et qui se sépare en même temps que l'acide acétique par hydrolyse, ne varierait pas aussi avec l'âge. Nous étions d'autant plus incités à faire cette recherche que dans la supposition, vraisemblable mais pas encore démontrée exacte par une expérience chimique directe, de l'ingérence des composés pectiques dans l'édification des membranes cellulaires lignifiées, la connaissance qualitative et quantitative des combinaisons aisément hydrolysables du méthanol apparaît plus importante que celle de l'acide acétique.

Pour atteindre le but indiqué nous avons examiné les mêmes espèces végétales que dans le travail précédent, soit deux Gymnospermes : l'Épicéa et le Pin

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 833.

⁽²⁾ *Ibid.*, 210, 1940, p. 773.

maritime, et deux Angiospermes, le Hêtre et le Chêne rouvre. Les échantillons des différentes parties, rameaux, branches et tronc, prélevés pour les analyses, provenaient des mêmes arbres de notre collection que ceux ayant servi aux dosages de l'acide acétique et avaient été préparés exactement de la même manière.

Le méthanol a été libéré par hydrolyse avec de l'eau de baryte, séparé par distillation et transformé en aldéhyde formique, et celui-ci dosé colorimétriquement à l'aide du réactif de Schiff. Ajoutons qu'à cette occasion nous avons amélioré encore la méthode qui avait été décrite par l'un de nous en collaboration avec G. Brooks ⁽³⁾, ce qui nous a permis d'opérer avec une plus grande précision et sur des quantités de méthanol plus petites ⁽⁴⁾.

Dans le tableau ci-dessous, où se trouvent rassemblés les résultats obtenus, le degré de développement est exprimé par le diamètre de l'organe encore muni de son écorce; l'appellation *petits rameaux* désigne un mélange de rameaux d'une, deux et trois années, celle de *gros rameaux* un mélange de rameaux de quatre et cinq années. Il reste entendu que les analyses ont porté sur le bois seul.

| | | Diam. moyen (cm). | Méthanol (%). |
|----------------------|---------------------|-------------------|---------------|
| <i>Gymnospermes.</i> | | | |
| Épicéa : | petits rameaux..... | 0,4 | 0,32 |
| | gros rameaux..... | 0,9 | 0,28 |
| | branche..... | 2,1 | 0,28 |
| | tronc..... | 16-17 | 0,23 |
| Pin maritime : | petits rameaux..... | 0,4 | 0,39 |
| | gros rameaux..... | 1 | 0,35 |
| | branche..... | 2,5 | 0,32 |
| | tronc..... | 18,5 à 19,1 | 0,24 |
| <i>Angiospermes.</i> | | | |
| Hêtre : | petits rameaux..... | 0,4 | 0,31 |
| | gros rameaux..... | 1,2 | 0,27 |
| | branche..... | 3 | 0,25 |
| | tronc..... | 25,5 | 0,22 |
| Chêne rouvre : | petits rameaux..... | 0,4 | 0,28 |
| | gros rameaux..... | 1 | 0,22 |
| | branche..... | 3,1 | 0,20 |
| | tronc..... | 17,2 à 18,7 | 0,15 |

Ces résultats mettent nettement en évidence que la teneur du bois en méthanol aisément séparable par hydrolyse diminue avec l'âge. Cette diminution est même plus marquée que pour l'acide acétique; elle atteint environ 30 % dans l'Épicéa et le Hêtre, 38 % dans le Pin et 46 % dans le Chêne rouvre.

⁽³⁾ *Ann. agron.*, 10, n° 3, 1940, p. 349.

⁽⁴⁾ La nouvelle technique paraîtra dans une autre publication.

Nous ferons remarquer que de telles proportions, correspondant à plusieurs dizaines de litres par tonne de matière ligneuse, sont intéressantes à considérer au point de vue de l'utilisation chimique industrielle des petits bois.

BOTANIQUE. — *Le Sata mbwanda racine stimulante et aphrodisiaque employée par les Noirs du Gabon et son identification botanique.* Note (1) de M. AUGUSTE CHEVALIER.

Il y a quelques mois M. A. Walker nous envoyait de Fernan-Vaz, au Gabon, une drogue formée de petites bûches de racines dont la râpüre est utilisée par les Noirs de la région comme aphrodisiaque. On mastique aussi les billettes pour chasser le sommeil, notamment pendant les nuits consacrées au tamtam et à la danse. A haute dose, ce produit, qu'on emploie parfois avec l'Iboga, peut produire des troubles cérébraux (A. Walker). La drogue est connue des Nkomi sous le nom de *Sata mbwanda*.

Les racines étaient accompagnées de spécimens botaniques qui nous ont permis d'en faire l'identification. Le premier envoi et les suivants nous ont fourni des rameaux avec fleurs et fruits appartenant à deux espèces du genre *Mostuea* de la famille des Loganiacées.

L'écorce râpée, quand on la mouille, prend à l'air une teinte ocracée. Mâchée, elle a une saveur amère et produit une sensation analogue à celle qu'on perçoit quand on mâche une noix de Kola fraîche et l'on éprouve ensuite comme avec la Kola une sensation d'euphorie.

Il est probable que l'étude biochimique et physiologique du *Sata mbwanda* révélera l'existence dans son écorce de quelque alcaloïde, ce qui n'aurait rien de surprenant puisqu'il appartient à la famille des Loganiacées qui renferme les genres *Strychnos*, *Gelsemium* et *Spigelia*, dans lesquels on a trouvé, suivant les espèces, de la loganine, de la strychnine, du curare, de la gelsemine, de la spigéline.

Le genre *Mostuea* Didr. a été décrit en 1853; il appartient à la tribu des Gelsémiées et diffère des *Gelsemium* Juss. surtout par la capsule très aplatie et émarginée en cœur et une ou deux petites graines lenticulaires dans chacune des deux loges.

Le genre *Mostuea*, qui comprend déjà plus de trente espèces décrites, est spécial à l'Afrique tropicale et à Madagascar, sauf deux espèces signalées en Amérique tropicale, l'une en Guyane (*M. surinamensis* Benth.) et une autre au Brésil (*M. brasiliensis* Huber in Ducke) et qui ont peut-être été apportées par les Noirs à l'époque de la traite.

Tous les *Mostuea* sont de petits arbustes hauts de 20 cm à 2 m au maximum,

(1) Séance du 4 novembre 1946.

très ramifiés, à fleurs en petites cymes ou en fascicules axillaires ou terminaux, parfois isolées à l'aisselle des feuilles.

Le genre se divise en deux sections :

les *Eumostuea* Baker à fleurs en petites cymes ou isolées, non cachées par des bractées ;

les *Coinochlamys* (Anders.), décrits d'abord par T. Anderson comme des Acanthacées, sont remarquables par deux larges bractées plus ou moins soudées sur les bords et qui enveloppent et cachent les petites inflorescences.

Dans la section *Coinochlamys* se place le *Mostuea gabonica* Baillon, espèce bien connue décrite depuis 1876, rencontrée d'abord par Duparquet à Loango et retrouvée plus tard à Libreville par M. Klaine. C'est à elle que se rattachent les premiers spécimens de *Sata mbwanda* qui nous furent envoyés par M. Walker de Fernan-Vaz.

Les nouveaux échantillons que nous avons reçus se rattachent à une espèce nouvelle que nous nommons :

Mostuea (*Eumostuea*) *stimulans* sp. nov., qui diffère de toutes les espèces connues par les petites feuilles ovales de 2^{cm},5 à 4^{cm} de long, 1^{cm},5 à 2^{cm},5 de large, toutes hérissées de longs poils fauves sur les deux faces ; fleurs solitaires à l'aisselle des feuilles à sépales linéaires sétacés ; fruits cordiformes aplatis également parsemés de longs poils fauves.

La drogue se présente sous forme de racines longues de 15 à 25^{cm}, plus ou moins ramifiées et se terminant par des radicelles filiformes. La partie la plus grosse est constituée par de petits bâtonnets de la grosseur d'un crayon de 5^{mm} de diamètre, parfois tirebouchonnés, allant en s'atténuant vers l'extrémité et se terminant par des radicelles grêles. L'écorce est mince (1^{mm} à 1^{mm},5) et très adhérente. Écorce externe d'un gris brun, ridée longitudinalement. Écorce interne visible quand on râpe l'externe, d'un gris blanchâtre. Au contact de l'eau elle prend une teinte blanc ocracé ou légèrement rosé. Mâchée ou réduite en poudre et mise dans la bouche, on lui trouve d'abord une saveur très amère, puis elle fait saliver et prend une saveur qui rappelle la noix de Kola mâchée. Elle cause à partir de ce moment une certaine euphorie et si la quantité absorbée est un peu forte on ressent une sorte d'ivresse.

« Cette racine, nous écrit M. A. Walker, est considérée au Gabon comme un aphrodisiaque puissant dont les effets seraient comparables à ceux du Nyéko (*Schumanniphyton Klaineanum* Pierre). D'autre part, on affirme que son action serait plus grande que celle de l'Iboga. Des Noirs mastiquent les racines elles-mêmes et les râpures uniquement pour chasser le sommeil. Mais le plus grand nombre les consomment seules ou en mélange avec l'Iboga dans leurs danses pour l'excitation génésique qu'elles provoquent. L'usage exagéré de cette drogue peut amener des troubles cérébraux. »

Noms indigènes : *Sata mbwanda* (nkomi, orungu, galoa, ngowé) ; *Sotè-*

Mwanda (eshira, bavungu, bapumu), *Sété mbwundé* (bakolé), *Kanga-Tombé* ou *Sènda mbwanda* (fang ?).

• Nous pensons que des études chimiques ultérieures et des essais physiologiques permettront de préciser les propriétés de la nouvelle drogue.

Ajoutons en terminant que les Noirs du Gabon possèdent d'autres plantes qui leur fournissent aussi des produits stimulants, en particulier le *Tabernanthe Iboga*, le *Pausinystalia Yohimbe*, le *Strychnos Icaja*, employé surtout comme poison d'épreuve. On sait le rôle important que jouent déjà dans la thérapeutique l'Iboga, le Yohimba et certains *Strychnos*. M. Lapique remarquait récemment, à propos des *Strychnos à curare*, qu'il serait très désirable d'obtenir directement le produit à curare sans passer par les préparations hasardeuses des sauvages. Il en va de même pour les racines et écorces stimulantes des Noirs d'Afrique. Il n'y a à notre avis qu'une solution : c'est de soumettre à la culture les plantes productrices et de sélectionner des clones riches en substances actives que l'on pourrait doser, et l'on saurait ainsi à l'avance la composition de la drogue à livrer à la pharmacopée. Il est permis de penser que le *Mostuea stimulans* mis en culture donnerait aussi des produits dont les propriétés seraient plus faciles à étudier. A notre avis l'avenir de l'utilisation des produits végétaux stimulants à caractères toxiques est dans la culture des plantes productrices.

ELECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **THEODORE DE KÁRMÁN** et Sir **GEOFFREY INGRAM TAYLOR** sont élus Correspondants pour la Section de Mécanique en remplacement de MM. *A. E. H. Love*, décédé, et *Jules Haag*, élu Membre non résidant, et M. **DIMITRI NICOLAÏEVITCH PRIANICHNIKOV** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Édouard Imbeaux*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques ou extrait de la Connaissance des Temps pour l'an 1947*. Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins.

2° **JOAQUIN VIÑAS ESPIN**. *Contribution à la connaissance de l'Avitaminose C chez l'Homme*.

3° **I. O. BRÖD**. *Geological terminology in classification of oil and gas accumulations. — On the principal structural elements and possible future oil and gas resources of the southern border of the european part of the U.S.S.R.*

4° *Cinquantenaire de la mort de Louis Pasteur. 18-25 novembre 1946. Programme du Congrès des sciences pastorienues et des manifestations et cérémonies.*

TOPOLOGIE. — *Remarques sur les réseaux cubiques de classe 3 associés au problème des 4 couleurs.* Note ⁽¹⁾ de M. **LÉOPOLD VIGNERON**, présentée par M. Élie Cartan.

Dans une précédente Note ⁽²⁾ nous avons défini la méthode de combinaison dont nous ferons usage dans les démonstrations ci-dessous.

Nous appellerons α , β et γ les couleurs des chemins aboutissant à un même nœud. On sait qu'on peut affecter l'indice $+1$ à tout nœud où les chemins sont rencontrés dans l'ordre $\alpha\beta\gamma$ en tournant dans le sens positif. L'indice sera -1 si on les rencontre dans l'ordre $\alpha\gamma\beta$. Étant donnée une région, on sait que les indices des nœuds situés sur sa frontière ont une somme congrue à zéro (module 3) ⁽³⁾.

A. *La somme des indices de Heawood des nœuds situés sur un anneau de Tait est congrue à zéro (module 4).* — On sait que les chemins $\alpha\beta$ d'un réseau cubique de classe 3 se groupent en un certain nombre de contours fermés S_1, S_2, S_3, \dots appelés anneaux de Tait.

Considérons un réseau dégénéré formé de courbes fermées de couleur β applicables sur S_2, S_3, \dots . Combinons-le avec le réseau primitif : en dehors du circuit S_1 dont les nœuds ont été inaltérés, il ne reste que des chemins de couleur γ , tous les nœuds situés précédemment sur S_2, S_3, \dots ont disparu.

Il revient au même d'étudier les nœuds de l'anneau de Tait S_1 dans le réseau primitif ou dans le combinat. Celui-ci est plus simple : c'est un réseau cerclé n'ayant qu'un anneau $\alpha\beta$: S_1 . Tout chemin γ de ce réseau aura ses deux extrémités sur S_1 .

Une au moins des régions intérieures à S_1 aura sa frontière formée d'un arc AB d'un seul tenant faisant partie de S_1 et d'un chemin AB de couleur γ qui est une corde de S_1 . Combinons encore au réseau déjà simplifié un réseau dégénéré formé d'une courbe de couleur γ suivant la frontière de la région considérée; A et B perdent leur qualité de nœud, les autres nœuds d'un des arcs AB changent de signe. On constate que si la région a un nombre impair de côtés, la somme des indices de Heawood a varié de $+4$ ou de -4 . Si la région a un nombre pair de côtés, la somme des indices n'a pas varié.

Recommençons autant de fois qu'il sera nécessaire, à l'intérieur puis à l'extérieur de S_1 . Finalement S_1 sera devenue une courbe fermée unicolore sans nœuds, tous les segments γ ayant été effacés l'un après l'autre. La somme des

⁽¹⁾ Séance du 28 octobre 1946.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 705.

⁽³⁾ A. ERRERA, *Thèse*, Paris, 1921; *Periodico di Matematiche*, janvier 1927; A. SAINTE-LAGÜE, *Mémorial des sciences mathématiques*, N° 18 : les Réseaux ou graphes, et N° 41 : Géométrie de situation et jeux.

indices est nulle. La somme des indices des nœuds de S_1 à l'origine était donc congrue à zéro (module 4).

B. *La somme des indices de Heawood des nœuds d'un réseau cubique de classe 3 est congrue à zéro (module 4).* — La somme de S_1 est congrue à zéro (module 4), on vient de le voir. Il en est de même pour S_2, S_3, \dots , etc. Comme les nœuds de l'ensemble du réseau appartiennent tous à l'un des anneaux S_1, S_2, \dots , et n'appartiennent pas à deux à la fois, en faisant la somme des indices par anneau, puis en sommant le tout, on constate l'exactitude de la proposition annoncée.

Appelons n_i les indices de Heawood; on connaissait déjà les relations suivantes :

Somme des n_i congrue à zéro (module 3) pour la frontière d'une région : soit un système d'équations en nombre égal au nombre des régions. Une des équations étant une combinaison linéaire des autres.

Il convient de remarquer que la nouvelle équation démontrée est d'un type différent.

C. *Soient deux colorations tricolores d'un même réseau telles que leurs sommes d'indices de Heawood (pour l'ensemble du réseau) diffèrent de $4(2h+1)$, on peut affirmer que ces deux colorations n'appartiennent pas au même groupe de Kempe.* — Quand on essaie d'étudier les colorations avec quatre couleurs des cartes de régions, on est conduit à essayer d'échanger les couleurs A-B des régions comprises dans une zone limitée par un ou plusieurs anneaux de Tait. Ceci revient à inverser les couleurs $\alpha\beta$ des chemins le long d'un ou plusieurs anneaux de Tait (donc à changer en bloc les signes des indices de ces anneaux). Ayant inversé des chaînes $\alpha\beta$, on peut inverser des chaînes $\beta\gamma$ etc. On finit par avoir des coloriages très différents de celui dont on est parti, mais appartenant au même groupe de Kempe.

Toutes ces opérations n'ont fait varier la somme des indices que d'un nombre de la forme $8p+8q+8t=4(2k)$, p, q, \dots étant des entiers, ou étant nuls.

Il faudrait cependant se garder de conclure dans le cas où les sommes diffèrent de $8k$ et d'affirmer que les colorations appartiennent certainement au même groupe de Kempe. C'est ainsi que si nous considérons le dodécaèdre régulier (12 pentagones), il y a 10 colorations distinctes (aux permutations circulaires $\alpha\beta\gamma$ près); 5 ont une somme $+12$, 5 ont une somme -12 . Il est pourtant impossible de passer de l'une à l'autre par des échanges de couleurs $\alpha\beta$ etc. le long des circuits de Tait.

Mais considérons le réseau ainsi formé : accolons un pentagone et un quadrilatère par une de leurs faces, traçons un pentagone qui entoure le tout et traçons 5 chemins pour relier les nœuds. C'est une carte de 8 régions sur la sphère. Une discussion simple montre qu'il y a 3 colorations possibles (à des permutations circulaires près). Les sommes des indices sont 4, 0, 0.

Ici on peut *conclure* que la première coloration n'appartient pas au même groupe de Kempe que les 2 autres. On ne peut rien affirmer sur celles-ci (qui, en fait, sont bien du même groupe).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problème de Dirichlet et surfaces minima dans l'espace de Hilbert.* Note de M. PAUL LÉVY, présentée par M. Émile Borel.

1. Dans l'espace euclidien à n dimensions, il existe entre les surfaces à courbure moyenne de signe constant et les surfaces minima une relation analogue à celle qui existe entre les fonctions sous-harmoniques et les fonctions harmoniques. Ainsi, soit S une surface fermée, *convexe en moyenne*, entourant un volume V ; soit C un contour divisant S en deux parties S' et S'' ; la surface minima Σ limitée à C est entièrement intérieure à V , et si C , par une déformation continue, balaye S une fois et une seule, Σ balaye de même V une fois et une seule.

La démonstration est immédiate; en partant de S' (ou S''), on peut définir une suite de surfaces minimisantes, tendant vers Σ , et dont chacune, déduite de la précédente par une déformation locale, est située du côté de sa concavité moyenne.

Ce résultat donne une base précise à la notion du *plus petit corps convexe en moyenne* $K(S)$ contenant une surface ou un ensemble S ; c'est le lieu des points qui ne peuvent pas être séparés de S par une surface minima. Si S est une variété à $n - 3$ (ou moins de $n - 3$) dimensions, $K(S)$ se réduit à S .

2. Considérons l'espace de Hilbert, rapporté à des axes rangés dans un ordre déterminé. Soit E_n le plan des n premiers axes. Soit S une surface fermée, entourant un volume V , convexe en moyenne. Nous entendons par là qu'en chaque point A (sauf peut-être en certains points exceptionnels) on peut déterminer un nombre positif k tel que, pour n assez grand, la section de S par le plan passant par A et parallèle à E_n ait sa courbure moyenne (*moyenne des courbures relatives à $n - 1$ directions rectangulaires, comptées positivement vers l'intérieur*) supérieure à k .

Supposons S divisé par une courbe C en deux régions S' et S'' . Soit $\varphi(M)$ une fonction définie sur S , uniformément continue, nulle sur C , négative dans S' , positive dans S'' , et à module borné inférieurement sur toute portion de S dont la distance à C est bornée inférieurement.

Considérons maintenant la section de la figure par le plan E_n . Désignons par $V_n, S_n, S'_n, S''_n, C_n$ les sections de V, S, S', S'', C ; par $\Sigma_n(\alpha)$ la surface lieu des points de V_n , d'où S'_n et S''_n sont vus sous des angles solides dont le rapport est α ; par Σ'_n la surface minima limitée à C_n ; par U_n le potentiel dû à une double couche de densité $\varphi(M)$ étalée sur S_n ; par U'_n la fonction harmonique

dans V_n égale à $\varphi(M)$ sur la surface S_n ; enfin par Ω_n et Ω'_n les surfaces respectivement définies dans V_n par $U_n = 0$ et par $U'_n = 0$.

THÉOREME. — *Quand n augmente indéfiniment, les surfaces $\Sigma_n(\alpha)$ (quel que soit α indépendant de n), Σ'_n , Ω_n et Ω'_n deviennent de moins en moins différentes les unes des autres (c'est-à-dire que, si D est une droite fixe de l'espace de Hilbert, entourée par C , et qui appartienne à E_n pour n assez grand, ces surfaces la coupent en des points $A_n(\alpha)$, A'_n , B_n , B'_n , dont les distances tendent vers zéro) ⁽¹⁾.*

Il peut arriver que Σ'_n tende vers une surface limite Σ , qui est alors dans l'espace de Hilbert la surface minima limitée à C . Alors $\Sigma_n(\alpha)$, Ω_n et Ω'_n tendent aussi vers Σ . Nous avons étudié autrefois ce cas dans nos *Leçons d'analyse fonctionnelle* (1922), et mis en évidence que le problème de Plateau (détermination de Σ'_n) et le problème de Dirichlet (détermination de U'_n , donc de Ω'_n) se confondent dans l'espace de Hilbert, et se ramènent aussi à des problèmes qui, dans E_n , seraient plus élémentaires [détermination de $\Sigma_n(1)$, ou de U_n]. Mais l'hypothèse que la surface Σ existe est assez restrictive, et la portée des résultats obtenus n'apparaît que par le théorème ci-dessus où, sans préjuger de l'existence d'une limite, on montre qu'il s'agit de résultats approchés, relatifs à la section de la figure par E_n , et d'autant plus exacts que n est plus grand.

Nous pensons développer prochainement ces remarques dans une nouvelle édition de l'Ouvrage cité, et montrer que l'ensemble des idées exposées dans cet ouvrage (p. 375 à 420), notamment celles relatives au problème de Dirichlet ne comportant des données que sur une surface ouverte, peuvent être précisées comme nous venons de l'indiquer dans le cas des surfaces fermées.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un théorème de M. Obrechhoff.*

Note de M. JACQUES DUFRESNOY, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(x)$ une fonction définie, ainsi que ses n premières dérivées, pour $x > x_0$. Si l'intégrale

$$(1) \quad \int_{x_0}^{+\infty} t^{n-1} f^{(n)}(t) dt$$

est convergente ⁽¹⁾, on a

$$(2) \quad f(x) = a_{n-1}x^{n-1} + a_{n-2}x^{n-2} + \dots + a_1x + a_0 + \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \int_0^{+\infty} u^{n-1} f^{(n)}(u+x) du,$$

⁽¹⁾ Toutefois certaines restrictions relatives au contour C sont peut-être nécessaires. Il faut en tout cas exclure les courbes remplissant des aires, et peut-être aussi des courbes remplissant *presque* des aires. Notre démonstration introduit des conditions restrictives, mais non essentielles, dont nous nous débarrassons ensuite; mais nous n'avons pas pu préciser exactement les limites de cette extension.

⁽¹⁾ La convergence absolue n'est pas indispensable.

les a_p étant des constantes et la dernière intégrale (qui est toujours convergente dans les hypothèses faites) tendant vers zéro lorsque x tend vers $+\infty$.

En appliquant le second théorème de la moyenne, on déduit de (1) que, si p est une constante positive, l'intégrale

$$\int_x^{+\infty} t^{n-p-1} f^{(n)}(t) dt$$

est convergente et que

$$x^p \int_x^{+\infty} t^{n-p-1} f^{(n)}(t) dt$$

tend vers zéro quand x tend vers $+\infty$. En particulier, $f^{(n-1)}(+\infty)$ existe et $x^{n-1}[f^{(n-1)}(x) - f^{(n-1)}(+\infty)]$ tend vers zéro.

Il résulte de cette remarque que l'intégrale

$$\int_0^{+\infty} u^{n-1} f^{(n)}(u+x) du = \int_x^{+\infty} (t-x)^{n-1} f^{(n)}(t) dt$$

est convergente et tend vers zéro quand x tend vers $+\infty$.

D'autre part, l'intégration par parties donne

$$\int_0^{+\infty} u^{n-1} f^{(n)}(u+x) du = -(n-1) \int_0^{+\infty} u^{n-2} f_1^{(n-1)}(u+x) du,$$

si nous posons $f^{(n-1)}(+\infty) = (n-1)! a_{n-1}$ et $f_1(t) = f(t) - a_{n-1} x^{n-1}$. Ceci nous prouve la convergence de la dernière intégrale sur laquelle nous pouvons recommencer le même raisonnement. Nous poserons $f_1^{(n-2)}(+\infty) = (n-2)! a_{n-2}$ et $f_2(t) = f_1(t) - a_{n-2} x^{n-2}$, et ainsi de suite. Il viendra finalement

$$\int_0^{+\infty} u^{n-1} f^{(n)}(u+x) du = (-1)^n (n-1)! f_n(x),$$

qui n'est autre que la relation (2).

On a établi, en outre, au cours de cette démonstration que la fonction

$$\varphi(x) = f(x) - (a_{n-1} x^{n-1} + a_{n-2} x^{n-2} + \dots + a_1 x + a_0)$$

tend vers zéro quand x tend vers $+\infty$, qu'il en est de même des expressions

$$x^p \varphi^{(p)}(x) \quad (p=1, 2, \dots, n-1)$$

et que les intégrales

$$\int_x^{+\infty} t^{p-1} \varphi^{(p)}(t) dt \quad (p=1, 2, \dots, n-1)$$

sont convergentes.

Notre résultat est une extension d'un théorème de M. Obrechhoff⁽²⁾. Soit,

(2) *Comptes rendus*, 225, 1946, p. 370.

en effet, une fonction $f(x)$ définie, ainsi que ses n premières dérivées, pour $x > x_0$ et telle que l'intégrale

$$\int_{x_0}^{x_1} t^{n-m-1} f^{(n)}(t) dt$$

soit convergente (la convergence absolue, supposée par M. Obrechhoff, n'est pas indispensable) pour une valeur de l'entier $m < n$. Dans ces conditions,

$$f^{(m)}(x) = a_{n-m-1} x^{n-m-1} + a_{n-m-2} x^{n-m-2} + \dots + a_1 x + a_0 + \frac{(-1)^{n-m}}{(n-m-1)!} \int_0^{+\infty} u^{n-m-1} f^{(n)}(u+x) du.$$

Si, de plus, le nombre fini A est l'une des valeurs limites de $f(x)$, quand x tend vers $+\infty$, $m! A$ est l'une des valeurs limites de $f^{(m)}(x)$; il en résulte que

$$f^{(m)}(x) = m! A + \frac{(-1)^{n-m}}{(n-m-1)!} \int_0^{+\infty} u^{n-m-1} f^{(n)}(u+x) du.$$

C'est la relation fondamentale de la Note citée.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la genèse du tourbillon dans les fluides homogènes ou non, notamment à la traversée d'une onde de choc.* Note ⁽¹⁾ de M. **GEORGES DARRIEUS**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Bjerknes, en généralisant le théorème d'Helmholtz sur la conservation du tourbillon, a démontré que toutes les fois que le volume spécifique σ n'est plus fonction de la seule pression p , la dérivée par rapport au temps de la circulation Γ le long d'un contour fluide fermé n'est plus nulle, mais égale à l'intégrale, sur une surface quelconque limitée à ce contour, du produit vectoriel $[\text{grad } \sigma, \text{grad } p]$. Un tel état *barocline* peut résulter de la coexistence de portions du fluide différant, soit par leur nature (eau et mercure), soit simplement, comme en météorologie, par leur état initial (masses d'air chaudes ou froides, d'entropie différente).

Lorsque le contour est tout entier contenu dans un fluide de même nature d'ailleurs quelconque, dont l'état thermodynamique ne dépend que de deux variables p , σ ou T , S , le principe de l'équivalence pour un cycle fermé permet de remplacer l'intégrale ci-dessus ou $-\int \sigma dp$ par celle égale $\int T dS$ étendue au même contour, qui représente le travail effectué par l'unité de masse évoluant le long d'un cycle fictif réversible dont les états successifs correspondraient à ceux réalisés le long du contour.

D'une manière plus précise l'existence d'une fonction d'état, l'enthalpie,

⁽¹⁾ Séance du 28 octobre 1946.

dont la différentielle exacte est

$$dH = \sigma dp + T dS,$$

permet d'écrire en tout point

$$\text{grad } H = \sigma \text{ grad } p + T \text{ grad } S,$$

d'où, en vertu de l'équation d'Euler en régime permanent qui s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} - [v, \text{rot } v] + \frac{1}{2} \text{grad } v^2 &= -\sigma \text{ grad } p, \\ -[v, \text{rot } v] &= -\text{grad} \left(H + \frac{v^2}{2} \right) + T \text{ grad } S. \end{aligned}$$

Dans le cas très fréquent où le fluide part d'un même état générateur homogène de température absolue T_i et où les divers filets du régime permanent n'échangent entre eux ni travail ni chaleur, ce qui revient à négliger la viscosité et la conductibilité calorifique, sauf dans la structure des ondes de choc à l'intérieur desquelles ces facteurs déterminent des échanges très intenses, mais limités au domaine propre de chaque filet, l'énergie $H + (v^2/2)$ (égale à CT pour un fluide parfait, où C est la chaleur spécifique à pression constante) est constante dans tout le champ, de sorte que son gradient s'annule. L'application à un circuit fluide traversé par une onde de choc [et valable en ce cas même en régime non permanent grâce à la continuité de $H + (v^2/2)$ et des composantes tangentielles de la vitesse à la traversée de l'onde] redonne très simplement le résultat déjà établi implicitement par M. Hadamard (*Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique*, Paris, 1903, note III, p. 362), à savoir que le tourbillon développé dans le plan de l'onde, dirigé suivant les lignes d'égal saut d'entropie, est égal au produit du gradient de ce saut projeté sur la surface, par la température absolue.

La simple égalité établie ci-dessus entre le débit de tourbillon $-[v, \text{rot } v]$ et le produit $T \text{ grad } S$ n'est valable que si les fonctions thermodynamiques, énergie, enthalpie, énergie libre etc., ne dépendent que de deux variables telles que σ et S , qui figurent dans l'équation caractéristique, ce qui est le cas d'une substance unique ou à un seul constituant. Dans le cas général où le fluide se compose de parties hétérogènes ou comporte plusieurs phases distinctes juxtaposées, la considération des variations de concentration dx_1, dx_2, \dots des constituants indépendants, ainsi que des potentiels thermodynamiques h_1, h_2, \dots correspondants, permet de rétablir sous la forme

$$dH = \sigma dp + T dS + h_1 dx_1 + h_2 dx_2 + \dots$$

le caractère de différentielle totale exacte de la fonction H , et permettrait ainsi de remplacer l'intégrale $-\int \sigma dp$ étendue à un contour par celle $\int T dS + \sum h dx$, étendue au même contour, que ce contour passe ou non à travers plusieurs

phases distinctes du fluide et que les états successifs ainsi rencontrés correspondent ou non à un équilibre thermodynamique (égalité des potentiels chimiques à la traversée des surfaces de séparation), car les raisonnements qui précèdent ne font entrer en considération qu'une transformation réversible idéale reliant ces divers états. L'évocation des réactions nucléaires permettrait même, au moins en principe, d'étendre ces considérations thermodynamiques, non plus seulement aux cas ordinaires de dissociation, mais à tous échanges, réalisables seulement par transmutation, entre fluides contigus quelconques, tels que l'eau et le mercure.

Toutefois l'expression la plus simple et la plus générale du théorème sur la variation de la circulation demeure celle donnée par Bjerknes.

En terminant nous soulignerons la corrélation, encore à certains égards si mystérieuse, qui se laisse pressentir une fois de plus ici, entre l'intégrale d'entropie ou celle d'action qui lui est apparentée, d'une part, et le moment cinétique, le tourbillon ou la circulation d'autre part.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la détermination d'un barrage déversoir de finesse et de débit donnés.* Note ⁽¹⁾ de MM. **JOSEPH BOUROT** et **HENRI PONCIN**, présentée par M. Henri Villat.

Le problème de la détermination d'un barrage déversoir se pose généralement de la façon suivante ⁽²⁾ :

1° Le seuil déversant étant arasé à une cote H , pour une hauteur d'eau correspondant à un plan amont à la cote H' , le déversement doit pouvoir s'effectuer sans dommage pour le barrage proprement dit.

2° Sous une charge donnée, le déversoir doit permettre d'évacuer un débit total donné.

3° Sous cette même charge, la lame déversante ne doit jamais décoller du parement aval du barrage; quelle que soit l'ouverture des vannes.

D'autre part, L. Escande a attiré l'attention sur l'intérêt que présente la finesse du profil, non seulement pour la quantité de matériaux à mettre en œuvre dans sa construction, mais aussi à cause de ses relations avec le coefficient de débit.

Nous nous sommes proposé d'appliquer à ces problèmes la méthode de prolongement analytique établie par l'un de nous ⁽³⁾. Dans ces études de déversement, le prolongement sera effectué à partir de la condition de Bernouilli, en prenant comme constituant fondamental du plan le profil libre de la lame déversante.

⁽¹⁾ Séance du 23 juin 1945.

⁽²⁾ Cf. ESCANDE, *Barrages*, Paris.

⁽³⁾ H. PONCIN, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 341.

Une Note précédente ⁽⁴⁾ a montré comment on pouvait obtenir une représentation analytique du constituant fondamental. A cette représentation est associée une symétrie analytique, qui fait correspondre, à tout point M d'affixe Z dans le plan de l'écoulement, un point M' d'affixe Z'. Soit Z'' la quantité complexe conjuguée de Z'. On démontre que le prolongement analytique se traduit par la condition

$$(1) \quad dF^2 = C + i g(Z - Z'') dZ dZ''$$

valable dans toute la région irrotationnelle de l'écoulement (F désigne suivant l'usage le potentiel complexe).

Si $\rho e^{i\theta}(\lambda + i\mu)$ désigne l'homologue de $x + iy$ dans l'hodographe complexe de l'écoulement, il résulte de (1) que la correspondance entre la lame déversante (M) et son hodographe complexe est définie par les formules

$$(2) \quad \rho = \sqrt{2g \frac{r_1 r'}{r_2}}, \quad \theta = \frac{1}{2}(\omega' - \omega_1 + \omega_2),$$

dans lesquelles les grandeurs r_1 , r_2 , r' , ω_1 , ω_2 et ω' sont définies en fonction des paramètres K, A, B, a , α et β de la représentation analytique du constituant fondamental choisi.

Pour le barrage étudié ⁽⁴⁾, ces coefficients sont définis par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} r' e^{i\omega'} &= 17,2 \left[1 + \frac{\operatorname{sh} 2\lambda + i \sin 2\mu}{\operatorname{ch} 2\lambda + \cos 2\mu} \right], \\ r_k \cos \omega_k &= \alpha + (-1)^{k+1} \gamma, \quad r_k \sin \omega_k = \beta + (-1)^k \delta; \\ \alpha &= 9,3 e^{0,06\lambda} \cos 0,06\mu + 8,91 e^{-0,584\lambda} \cos 0,584\mu - 0,47 \cos \pi(\lambda + 0,4) \operatorname{ch} \pi\mu, \\ \beta &= 9,3 e^{0,06\lambda} \sin 0,06\mu - 0,91 e^{-0,584\lambda} \sin 0,584\mu + 0,47 \sin \pi(\lambda + 0,4) \operatorname{sh} \pi\mu, \\ \gamma &= 34,4 \frac{\sin 2\mu \operatorname{sh} 2\lambda}{(\operatorname{ch} 2\lambda + \cos 2\mu)^2}, \\ \delta &= -34,4 \frac{1 + \cos 2\mu \operatorname{ch} 2\lambda}{(\operatorname{ch} 2\lambda + \cos 2\mu)^2}. \end{aligned}$$

Ces formules nous ont permis de déterminer, pour chaque point nodal du réseau primitif, et d'une façon indépendante d'un point à l'autre, l'inclinaison de la vitesse (d'où découle le tracé des lignes de courant) et sa grandeur (à laquelle est lié le coefficient de débit entre deux lignes de courant déterminées). L'application des formules classiques de l'hydrodynamique nous a ensuite permis de déterminer, à partir de ces nombres, la valeur de l'énergie et la répartition des pressions sur le seuil choisi comme guide de la nappe déversante.

Les résultats obtenus confirment, bien mieux que la construction de Prasil, les constatations expérimentales. Pour le profil considéré, ils montrent que, si l'écoulement est irrotationnel dans la plus grande partie de la nappe, il se

⁽⁴⁾ BOUROT, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 728.

produit un décollement au voisinage de la crête, ce qui laisse prévoir des phénomènes dont L. Escande a souligné l'influence néfaste⁽²⁾. Or, ces perturbations ont été effectivement constatées, et la zone de décollement est nettement visible sur les clichés chronophotographiques. Ces phénomènes seraient supprimés par une rectification appropriée du profil, rectification dont le calcul donne toutes les caractéristiques.

La comparaison des deux champs à l'intérieur de la masse montre en outre, sans aucune ambiguïté, la légitimité des hypothèses de base de la théorie. Les procédés de calcul que nous avons mis au point sur cet exemple ont pu être codifiés pour permettre l'application pratique de la méthode de prolongement analytique à tous les phénomènes de déversement. Ils constituent un procédé rationnel pour déterminer, *a priori*, la forme de profil déversant qui correspond à des conditions imposées à l'avance pour sa finesse et pour la valeur du coefficient de débit.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur la détermination immédiate de l'amplitude et de la phase de l'harmonique de rang n d'une fonction de période 2π , présentant, ainsi que ses dérivées successives, un nombre fini de sauts. Application pratique au cas des cames et des ressorts de rappel en vue d'éviter les phénomènes de résonance.* Note de M. **ANDRÉ FOUCHÉ**, présentée par M. Henri Villat.

Soit α_i une valeur de la variable x , pour laquelle la fonction $f(x)$, de période 2π , présente une discontinuité finie. On désignera par D_i le saut correspondant $f(\alpha_i + 0) - f(\alpha_i - 0)$ de la fonction et par $D_i^{(p)}$, ..., $D_i^{(p)}$, ... les sauts correspondants des dérivées successives.

Au cas où les sauts ne sont pas tous nuls, on peut établir la formule suivante, qui est d'une grande portée pratique,

$$\begin{aligned} \rho_n \sin n(x - \varphi_n) = & \frac{R_n}{\pi n} \sin n(x - \psi_n) - \frac{R'_n}{\pi n^2} \cos n(x - \psi'_n) - \frac{R''_n}{\pi n^2} \sin n(x - \psi''_n) + \\ & + \frac{R'''_n}{\pi n^3} \cos n(x - \psi'''_n) + \dots + \frac{1}{n^p} f_n^{(p)} \sin n(x - \varphi_n^{(p)}). \end{aligned}$$

C'est un développement, suivant les puissances croissantes de l'inverse du rang n , de l'harmonique de rang n de la fonction $f(x)$, dont l'amplitude est ρ_n et la phase φ_n . Le dernier terme non écrit est d'ordre $(p-1)$ et le reste a été écrit en supposant, par exemple, p multiple de 4. Symboliquement, en ne tenant pas compte des indices, chaque terme est la primitive du précédent par rapport à la variable x .

Les constantes R_n et ψ_n qui figurent dans le premier terme du deuxième membre s'obtiennent en composant autour d'un point O, les vecteurs ayant pour longueurs les sauts D_i et formant avec un axe Ox des angles $n \times \alpha_i$: la résultante de ces vecteurs a pour longueur R_n et fait, avec Ox, l'angle $n \times \psi_n$.

De même pour trouver R'_n et ψ'_n , il suffit de composer de semblable façon les sauts de $f'(x)$, et ainsi de suite.

Le reste du développement est le quotient par n^p de l'harmonique de rang n de la dérivée d'ordre p de $f(x)$. Au cas où les sauts seraient tous nuls, ce reste subsisterait seul et la formule ne contiendrait plus qu'un résultat classique. Par contre lorsque la fonction $f(x)$ est formée de divers polynômes, le reste peut être nul et le développement, automatiquement limité, fournit alors des expressions finies, exactes, des harmoniques.

En dehors des propriétés intéressantes de cette formule, du point de vue purement mathématique, on peut signaler le grand intérêt pratique qu'elle présente, à propos du calcul des cames par exemple et particulièrement la possibilité qu'elle offre d'orienter et de préciser le perfectionnement d'une came quelconque en vue d'atténuer et même d'éviter une résonance.

En effet, dans ce cas, les termes du deuxième membre, sauf le reste, sont uniquement fonctions des sauts de la dérivée seconde et des dérivées suivantes, on a donc un développement qui commence au troisième terme, en $1/n^3$, et qui, à partir des valeurs pratiques, de l'ordre de $n=5$ et au-dessus, pour lesquelles s'établissent les résonances, devient rapidement convergent. On peut donc, pratiquement toujours, se limiter à ce terme et ne considérer le suivant qu'au cas où l'on réussit à rendre nul ou très petit le terme en $1/n^3$. Or ce terme, qui constitue ainsi une valeur principale de l'harmonique, ayant pour amplitude le quotient par $\pi \cdot n^3$ de R''_n , résultante des vecteurs D'' , il suffira de modifier l'orientation $n\alpha$, ou la longueur D'' des composantes, dans la limite du possible, pour donner à cette partie principale la valeur minimum, sinon l'annuler complètement,

Un autre moyen, beaucoup plus efficace, est d'introduire des discontinuités supplémentaires, qui chacune donnent deux paramètres nouveaux dont on peut disposer arbitrairement, et il est aisé de prévoir qu'il est ainsi possible d'établir des profils de cames dont plusieurs harmoniques successifs ont des amplitudes nulles ou aussi réduites que possible, ce qui en accroît considérablement la latitude d'emploi.

ASTROPHYSIQUE. — *Variations lumineuses de Nova Aquilæ 1945.*

Note (1) de M. **CHARLES BERTAUD**, présentée par M. Bernard Lyot.

1° Pour construire la courbe de lumière visuelle de cette nova que je découvris le 26 août 1945 alors qu'elle atteignait la septième grandeur (2), j'ai réuni 139 observations effectuées par moi-même (3), MM. F. Mandré et

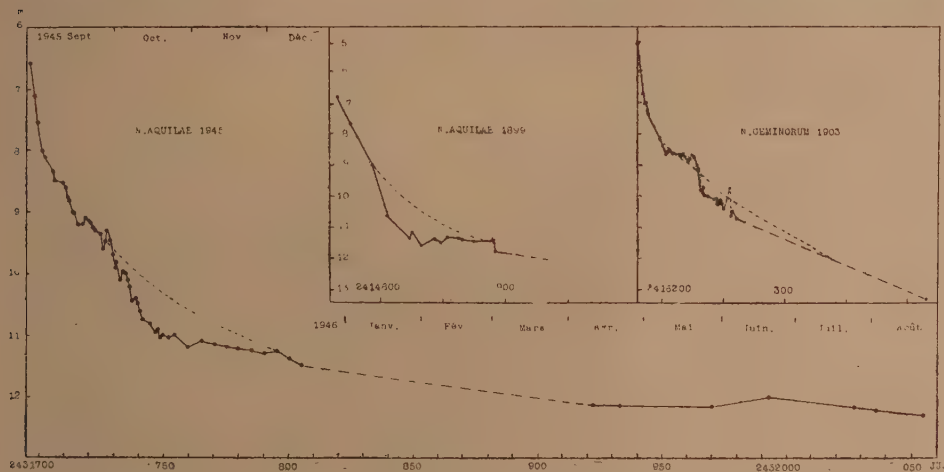
(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 255.

(3) *L'Astronomie*, 59^e année, 1945, p. 97; *Ciel et Terre*, 61^e année, p. 301 et inédites.

F. Weber (¹), M. L. Michiels (²), et par quelques autres observateurs ayant fourni un plus petit nombre de magnitudes.

Ces observations ont été traitées de la manière suivante : prises de jour en jour elles fournissent une première série de moyennes provisoires donnant les écarts de chaque observateur auxquels on fait correspondre une courbe de correction. Les moyennes quotidiennes des magnitudes ainsi corrigées sont les magnitudes définitivement adoptées qui ont été reportées sur la figure ci-dessous.



Courbe de lumière de Nova Aquilæ 1945 comparée à celles de Nova Aquilæ 1899 et Nova Geminorum 1903. (Longueurs égales pour 1 magnitude et pour 25 jours.)

Les observations s'étendent du 28 août au 15 décembre 1945, présentent ensuite une lacune jusqu'au mois d'avril 1946 et se terminent à la fin du mois d'août 1946.

La prénova est invisible sur des plaques atteignant la 17^e grandeur d'après B. Kukarkin (⁶), de sorte que l'amplitude avec le maximum observé ici, voisin de 7, est certainement supérieure à 10 magnitudes.

2° En mesurant la largeur équivalente de la raie K interstellaire, visible dans le spectre, C. S. Beals (⁷) a trouvé pour cette nova une distance de 2550 parsecs. Avec la magnitude apparente au maximum que je donne ici, 6,6, cette distance fournit une magnitude absolue de $-6,4$. Mais la nova se trouve dans une région où l'absorption interstellaire est notable. Elle est apparue au voisinage d'une curieuse nébuleuse obscure déjà décrite en 1913 par E. E. Barnard (⁸). Il n'est donc pas exagéré de lui appliquer une correction de magni-

(¹) *L'Astronomie*, 59^e année, 1945, p. 100 et inédites.

(²) *Gazette Astronomique*, 28^e année, 1946, p. 39.

(⁶) *Cir. Soc. Belge d'Astr.*, n° 16, 1946.

(⁷) *Harvard Ann. Card*, n° 721, 1945.

(⁸) *Publ. Lick Observatory*, 11, 1913, planche 67.

tude égale à $1^m,2$ pour tenir compte de cette absorption. C'est la valeur adoptée par D. B. Mc Laughlin ⁽⁹⁾ pour la nova très voisine, Aquilæ 1936,6. Dans ces conditions, la magnitude absolue de Nova Aquilæ 1945 devient égale à $-7,6$.

3° L'examen de la courbe de lumière amène quelques remarques. Le premier déclin est régulier et rapide, la nova ayant faibli de 1,4 magnitude en 5 jours, c'est-à-dire au taux de $0^m,28$ par jour, important mais un peu plus petit que celui des novæ très rapides. Le 2 septembre, l'affaiblissement devient cinq fois moins rapide, s'effectuant à raison de $0^m,06$ par jour seulement et des oscillations apparaissent.

On constate ensuite, entre le 16 et le 30 septembre, une sorte de bosse ou tout au moins de palier sur la courbe suivie d'un affaissement marqué qui débute à $3^m,1$ du maximum, qui dure du 30 septembre au 5 décembre 1945, soit 66 jours, pour se terminer à $4^m,6$ du maximum. Pour le mettre en évidence, j'ai tracé en tirets la courbe telle qu'elle se présenterait s'il n'y avait pas cet affaissement. On voit qu'il commence bien plus brutalement qu'il ne finit et qu'il atteint une valeur maximum de $0^m,6$ vers le 20 octobre. A partir de la fin novembre, le déclin se ralentit considérablement.

4° Lorsqu'on compare la courbe de Nova Aquilæ 1945 à celle des autres étoiles de même catégorie, on constate qu'elle présente quelque analogie avec celle de Nova Aquilæ 1899 et de Nova Geminorum 1903 ⁽¹⁰⁾. L'affaissement de la première dure à peu près le même temps et atteint une magnitude. Quant à celui de la seconde il ne dépasse pas $0^m,6$, mais il est précédé d'une bosse plus prononcée que dans le cas de Nova Aquilæ 1945.

L'affaissement dans les courbes de lumière des novæ a déjà été signalé par D. B. Mc Laughlin. Il paraît assez général. Pour certaines d'entre elles il est à peine discernable, pour d'autres, au contraire, telles Nova Aurigæ 1891, Nova Herculis 1934, Nova Sagittarii 1936,32 et Nova Cygni 1942, toutes novæ lentes, il est considérable et se traduit par un minimum profond amenant en quelques jours la nova à plus de 8 magnitudes au-dessous de sa courbe normale pour y revenir au bout de 6 mois. Il est très notable pour Nova T Coronæ Borealis (2 magnitudes) et pour Nova Tauri 1927, pour laquelle il dura 100 jours et atteignit une profondeur de $2^m,6$. Il eut la même durée pour Nova Cygni 1920, mais il ne dépassa guère $1^m,3$.

On peut penser qu'il s'agit là d'un même phénomène se produisant au cours de l'existence d'une nova lorsqu'elle a faibli de 3 magnitudes environ à partir de son maximum, mais dont les effets sont plus ou moins appréciables suivant la rapidité de l'évolution et peut-être finalement suivant la quantité de matière éjectée probablement variable d'une nova à l'autre.

⁽⁹⁾ *Astronomical Journal*, 51, 1945, p. 139.

⁽¹⁰⁾ *Harvard Annals*, 84, 1933, pp. 124 et 148.

ASTROPHYSIQUE. — *L'isotope C^{13} du carbone dans les comètes.*

Note de M. JEAN DUFAY, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Bobrovnikoff ⁽¹⁾ a attribué aux molécules $C_{12}C_{13}$ et $C_{13}C_{13}$ deux faibles radiations observées vers 4744 et 4751 Å dans les spectres des comètes 1909 *c* et 1911 *c*. Swings ⁽²⁾ a proposé d'attribuer en outre à $C_{12}C_{13}$ les radiations 4723 et 4705 Å mesurées par Wright dans la seconde comète. Enfin, dans la comète 1940 *c*, la radiation 4744 Å a été retrouvée par Bobrovnikoff ⁽³⁾, non par Swings et ses collaborateurs.

2. J'ai repris la recherche des bandes isotopiques du carbone dans les spectres des comètes 1936 *a* (8 clichés), 1937 *f* (9 clichés), 1939 *d* (4 clichés) et 1942 *g* (13 clichés) photographiés à l'Observatoire de Lyon avec divers prismes-objectifs. Le Tableau I donne, en regard des longueurs d'onde calculées pour les arêtes de bandes $C_{12}C_{13}$, les longueurs d'onde des radiations voisines mesurées dans les spectres de ces 4 comètes.

TABLEAU I.

| $\nu' - \nu''$ | $C_{12}C_{13}$ | 1936 <i>a</i> . | 1937 <i>f</i> . | 1939 <i>d</i> . | 1942 <i>g</i> . |
|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-0..... | 4745,2 | 4744,8 | 4744,9 | 4744,2 | 4745,0 |
| 2-1..... | 4723,2 | 4722,6 | 4721,5 | 4723,1 | 4721,2 |
| 3-2..... | 4705,4 | 4704,7 | 4703,5 | 4704,0 | 4703,6 |
| 2-0..... | 4395,2 | 4396,8 | 4395,4 | 4394,1 | 4395,3 |

Dans la séquence $\nu' - \nu'' = 1$, la bande 4745 Å, située en dehors de la séquence relative à la molécule ordinaire, est la plus caractéristique de la molécule $C_{12}C_{13}$. Elle est bien visible sur les enregistrements des clichés un peu faibles. Sur ceux des clichés plus contrastés, elle est souvent à peine marquée par un faible accident sur la pente brusque qui termine la séquence du côté des grandes longueurs d'onde. Mais, dans ce cas, l'examen direct des clichés au microscope la montre encore nettement, sous forme d'une condensation quasi ponctuelle.

Les radiations voisines de 4723 et 4705 Å ont déjà été observées, sans recevoir d'attribution, non seulement dans la comète 1911 *c*, mais encore dans les comètes 1907 *d* (Campbell), 1909 *c* (maxima secondaires diffus de Bobrovnikoff) et la radiation 4705 Å seulement dans la comète 1913 *f* (Curtiss et Mc Laughlin) ⁽⁴⁾. Bien qu'assez probable, leur identification avec les bandes $C_{12}C_{13}$ est moins sûre, car ces radiations se trouvent à l'intérieur de la

⁽¹⁾ *Publications of the Lick Observatory*, 17, 1931, p. 441.

⁽²⁾ *Monthly Notices*, 103, 1943, p. 86.

⁽³⁾ *Astrophysical Journal*, 99, 1944, p. 173.

⁽⁴⁾ La présense de faibles maxima du spectre solaire à 4725 et 4705 Å a parfois fait mettre en doute leur réalité.

séquence des molécules $C_{12}C_{12}$, et l'on peut craindre la présence de maxima secondaires dans celle-ci. En gros, la structure des bandes de Swan dans les comètes correspond bien à une *température de rotation élevée*, avec un maximum près de l'arête de la branche P, mais j'ai trouvé quelquefois l'indication d'une structure plus complexe ⁽⁵⁾. Dans la comète 1940 c, Bobrovnikoff ⁽³⁾ n'a pas observé la radiation 4723 Å, mais *deux* raies fines à 4707,2 et 4703,5 Å qui, selon lui, ne peuvent appartenir à la molécule $C_{12}C_{13}$. La structure des bandes de cette molécule dissymétrique doit différer de celle des bandes de $C_{12}C_{12}$ ⁽²⁾ et la bande 4745 Å est en effet plus diffuse.

Enfin, dans la séquence $\nu' - \nu'' = 2$, déjà bien plus faible, la seule coïncidence susceptible d'être retenue concerne la bande 2-0, à 4395 Å. Toutefois, dans les comètes 1937 f et 1939 d, la bande, vue simple au microscope, paraît double sur certains enregistrements, avec un maximum voisin de 4392 Å, l'autre de 4397 Å.

3. En raison des superpositions, seules les bandes 1-0 et 2-0 de la molécule $C_{13}C_{13}$ peuvent être utilement recherchées. Le Tableau II montre qu'il y avait effectivement une radiation à 4753 Å dans les quatre comètes étudiées.

TABLEAU II.

| $\nu' - \nu''$ | $C_{13}C_{13}$ | 1936 a. | 1937 f. | 1939 d. | 1942 g. |
|----------------|----------------|---------|---------|---------|---------|
| 1-0 | 4753,2 | 4754,9 | 4752,7 | 4752,9 | 4753,0 |
| 2-0 | 4408,2 | 4406,8? | 4407,0? | — | 4706,5? |

Elle a aussi été observée par Mc Kellar ⁽⁶⁾ dans le spectre de la comète 1942 g, mais celui-ci ne croit pas possible de l'attribuer à la molécule $C_{13}C_{13}$, car la radiation 4744 Å ne figure pas sur ses clichés.

Quant à la radiation 4407 Å, relevée dans les spectres de 3 comètes, elle est si faible que sa réalité ne peut être affirmée.

4. En définitive, la présence des molécules $C_{12}C_{13}$ dans les comètes paraît bien confirmée, mais celle de la molécule $C_{13}C_{13}$ demeure plus douteuse. En l'absence de mesure photométrique, il est impossible de déterminer la proportion des atomes C_{13} et C_{12} dans les comètes, mais il semble que si elle était seulement de l'ordre de 1/100, comme dans le cas du carbone terrestre, les bandes isotopiques auraient échappé à l'observation. Il est donc probable que l'abondance des atomes C_{13} est sensiblement plus grande dans les comètes, sans atteindre la valeur considérable trouvée dans certaines étoiles rouges ⁽⁷⁾.

⁽⁵⁾ *Bulletin Astronomique de l'Observatoire de Paris* (sous presse)

⁽⁶⁾ *Astrophysical Journal*, 99, 1944, p. 162.

⁽⁷⁾ A. DAUDIN et CH. FEHRENBACH, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1083

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Perturbations et pression de radiation dans les cavités électromagnétiques*. Note de M. THÉO KAHAN.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ j'ai établi la formule suivante tirée de la loi des invariants adiabatiques de Boltzmann

$$(1) \quad \frac{\partial \omega}{\omega} = \frac{1}{2W} \left[\int_V \varepsilon \delta E^2 dV + \int_V \delta \varepsilon E^2 dV + \int_V \mu H^2 dV + \int_V \delta \mu H^2 dV + \int_V (\varepsilon E^2 + \mu H^2) dV \right],$$

V étant le volume de la cavité électromagnétique; ω , la pulsation propre, E et H, les champs électrique et magnétique; W, l'énergie totale; δV , la variation du volume au cours de la transformation lente. Si l'on pose $\delta E = \delta H = \delta \mu = \delta \varepsilon = 0$, la formule (1) se réduit à

$$(2) \quad \frac{\partial \omega}{\omega} = \frac{1}{2W} \left[\int_V (\varepsilon E^2 + \mu H^2) dV \right].$$

Je vais d'abord montrer comment l'on peut se servir de ce théorème pour calculer la fréquence propre perturbée d'une cavité circulaire cylindrique, de hauteur h , telle qu'elle est envisagée dans des Notes précédentes ⁽²⁾. Il s'agit d'évaluer $\delta \omega$ quand le rayon de cette cavité passe de R à $R + \delta R$. Dans ce cas, $\delta V = 2\pi R h \delta R$. Comme $E_\varphi(R) = 0$ et $H = H_\varphi = j\omega \varepsilon J_0(kr)/k$,

$$(3) \quad \frac{\partial \omega}{\omega} = \frac{2\pi R h \delta R \mu H_\varphi^2}{2W} = -\frac{\delta R}{R},$$

d'accord avec le résultat obtenu par d'autres méthodes dans mes Notes citées. Le travail effectué par le champ électromagnétique lors de la variation de volume $\delta V = S \cdot \delta R$ (S : surface latérale de la cavité) est donc de $\mu H_\varphi^2 S \delta R/2$. La quantité $P = \mu H_\varphi^2/2$ peut donc être considérée comme une pression de radiation électromagnétique. C'est ce qui résulte d'ailleurs aussi de la considération du travail fourni, lors de la variation de volume, par le tenseur de Maxwell T. En effet, dans notre cas, la seule composante intéressante de celui-ci est la composante moyenne normale à la surface latérale et celle-ci est précisément $\bar{T}_{rr} = \mu X_\varphi^2/2$. La force exercée par cette composante sur la paroi latérale est alors précisément $F = \iint T_{rr} dS = 2\pi R h \mu H_\varphi^2/2$ et le travail effectué est $\delta W = F \delta R = \pi h \mu R H_\varphi^2 \delta R$. C'est précisément notre résultat (3). La for-

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 70.

(2) T. KAHAN, *Comptes rendus*, 221, 1945, pp. 616 et 694.

mule (2) peut donc revêtir la forme générale suivante

$$(4) \quad \frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{\int_{\delta V} P \, dV}{W},$$

P étant la pression de radiation électromagnétique. Cette formule générale peut dès lors servir à calculer des variations de fréquences provoquées par des éléments métalliques introduits dans la cavité, variations qui, autrement, seraient délicates à déterminer. Prenons deux exemples. Soit à calculer l'effet d'un piston circulaire métallique enfoncé axialement dans la cavité sur une longueur z . Soit ρ son rayon assez petit pour ne pas perturber sensiblement la structure du champ existant. Ici, $\delta V = \pi \rho^2 \delta z$, $P = \epsilon E_z^2/2$, de sorte que

$$\int_{\delta V} P \, dV = \int_0^z P \, dV = \pi \rho^2 z \epsilon \frac{J_0^2(k\rho)}{2}.$$

Prenons comme second exemple l'effet d'un iris (diaphragme métallique) de hauteur z et de largeur l et centré sur l'axe au milieu de la cavité. Je suppose l assez petit pour ne pas modifier sensiblement les champs. La surface intérieure de cet iris est $2\pi z(R-l)$ et la pression de rayonnement sera $\mu H_\phi^2/2$, d'où le travail effectué par cette pression

$$\delta W = \int_{-\frac{z}{2}}^{\frac{z}{2}} \int_R^{R-l} \pi \mu (R-l) H_\phi^2 \, dR \, dz = \pi \mu (R-l) z \int_R^{R-l} H_\phi^2 \, dR,$$

d'où l'on peut tirer, à l'aide de (4), la pulsation perturbée $\delta\omega$.

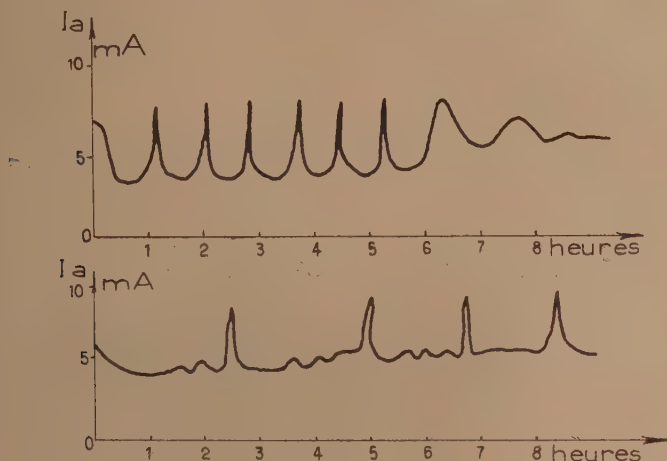
ÉLECTRONIQUE. — *Sur des variations périodiques, en fonction du temps, du courant anodique de tubes à vide utilisant des cathodes à oxydes.* Note ⁽¹⁾ de M. **ROBERT CHAMPEIX**, présentée par M. Camille Gutton.

I. On sait que le courant anodique d'un tube triode à vide utilisant une cathode à oxydes n'a pas, en fonction du temps, une stabilité aussi grande que celle d'un tube utilisant comme cathode un métal pur. On connaît depuis une vingtaine d'années un phénomène qui se produit dans les premières heures de la vie d'un tube ayant une cathode à oxydes et qui consiste dans une montée rapide du courant suivie d'une baisse (ou inversement), pour aboutir enfin à une stabilisation relative du courant d'anode. Nous avons montré ⁽²⁾ que, dans la plupart des cas, ces variations du courant étaient dues à des modifications de la différence de potentiel de contact entre la cathode et la grille du tube.

⁽¹⁾ Séance du 4 novembre 1946.

⁽²⁾ R. CHAMPEIX, *Annales de Radioélectricité*, 3, 1946, p. 233.

II. En étudiant systématiquement cette anomalie, nous avons constaté un phénomène tout à fait inconnu à ce jour et qui se traduit par des oscillations périodiques du courant d'anode. La période peut être comprise entre 15 minutes et 4 heures. L'amplitude des maxima peut atteindre 3 fois celle des minima.



L'allure de la courbe du courant anodique en fonction du temps est parfois celle d'une sinusoïde, mais le plus souvent la croissance et la baisse du courant semblent suivre une loi exponentielle et les maxima sont plus aigus que les minima, en sorte que la courbe rappelle assez bien les oscillations de relaxations produites par la charge et la décharge d'un condensateur.

III. Ces variations du courant anodique ont été mesurées à l'aide d'un milliampèremètre enregistreur, qui permet, grâce à une commutation, l'inscription simultanée du courant anodique de 5 tubes. Avec ce dispositif on a pu constater :

A. Que tous les tubes d'un même type ne présentent pas nécessairement cette anomalie.

B. Que tous ceux qui la présentent ont des périodes et des amplitudes très différentes d'un tube à l'autre, ce qui exclut la possibilité que ce phénomène soit dû à une cause extérieure aux tubes (variations des sources d'alimentation, inductions, etc).

C. Que pour un même tube, ni la période, ni l'amplitude ne sont parfaitement régulières. Il en est de même de la forme de la courbe qui peut subir de grandes variations en quelques heures. Elle peut, par exemple, passer de la forme *dent de scie* à la forme sinusoïdale.

D. Que le phénomène n'est pas reproductible à volonté. Il suffit parfois d'une perturbation légère (telle qu'un arrêt momentané du tube) pour faire apparaître ou au contraire disparaître le phénomène.

E. Que la température de la cathode semble avoir une grande influence sur ce phénomène. On le constate beaucoup plus fréquemment pour une tempé-

rature faible que pour une température élevée de la cathode, toutes choses égales d'ailleurs.

F. Que la valeur des maxima est égale à la valeur normale du courant anodique : ce sont donc les minima qui sont anormaux.

G. Que pour les tubes qui présentent ces phénomènes la stabilisation du courant anodique survient d'une façon souvent brutale au bout de quelques dizaines d'heures de fonctionnement.

IV. Les mesures que nous avons effectuées sur les tubes présentant cette anomalie nous ont montré que ces variations ne semblent pas devoir être imputables à des modifications de la différence de potentiel de contact, mais plutôt à des modifications du courant de saturation de la cathode. Nous avons en effet constaté que le courant de saturation variait sensiblement dans la même proportion que le courant anodique. Si l'on se rappelle que le courant anodique est nettement limité par la charge d'espace (le courant de saturation étant ici plusieurs centaines de fois plus élevé que le courant anodique), on doit conclure que nous avons affaire à des modifications importantes mais localisées du courant de saturation; il se produit vraisemblablement sur la cathode des *taches* de moindre émission de dimensions variables dans le temps; tout se passe comme si la surface active de la cathode se modifiait périodiquement.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Sur le mécanisme d'électrisation des grains de poussière dans un jet d'air supersonique.* Note ⁽¹⁾ de M. OLEG YADOFF, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note précédente ⁽²⁾ nous avons donné le principe d'un procédé de poudrage électrique de végétaux obtenu par simple projection des poudres à travers une tuyère génératrice de vitesses supersoniques. Nous avons en effet constaté que des grains de poussière introduits dans de tels courants supersoniques s'électrisent spontanément sans qu'il soit nécessaire de les faire passer dans un champ électrique quelconque. De cette façon on éliminait complètement la nécessité d'emploi d'une installation de haute tension.

Dans une série d'expériences faites avec des tuyères de même forme géométrique, mais de natures différentes, nous avons obtenu, pour les mêmes grains de poudres, des potentiels sensiblement égaux; nous avons employé des tuyères en matière conductrice (cuivre, aluminium, fer), semi-conductrice (substances diverses) et isolante (verre, bois, résines synthétiques). Cette observation, répétée dans des conditions d'expérience différentes, montre qu'il ne s'agit point là d'une électrisation des grains de poudre par frottement contre les

⁽¹⁾ Séance du 4 novembre 1946.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 544.

parois intérieures de la tuyère, car dans ce cas nous n'obtiendrions pas le même potentiel électrique des grains à la sortie de la tuyère; les signes de ces derniers pourraient même changer en fonction des différentes matières employées. Pour nous en assurer davantage nous avons connecté, lors de nos expériences, les tuyères en matières conductrice et semi-conductrice à la terre, les neutralisant électriquement. Malgré cela nous avons continué à obtenir les électrisations de poudres de mêmes intensités par rapport aux poudres électrisées sans la mise préalable des tuyères à la terre. Ces résultats nous ont conduit à admettre que cette électrisation des grains de poussières se fait au sein même du jet de projection. Cette auto-électrisation peut s'expliquer par le mécanisme suivant : lorsque le régime du mouvement supersonique est établi, les molécules d'air, plus légères en poids et beaucoup plus petites en volume que les plus fins des grains de poussière envisagés, se déplacent dans ce jet avec des vitesses relatives plus grandes que les grains solides et, en les dépassant continuellement, les électrisent du fait des chocs successifs dus à la différence de vitesses relatives. Dans un fluide en mouvement supersonique les molécules le constituant sont plus distantes l'une de l'autre, de sorte que la chance de leur recombinaison est nettement moindre que dans un mouvement subsonique. Mais à la sortie de la tuyère, lors de la dispersion du jet dans le milieu ambiant atmosphérique, les molécules qui ont pris une certaine charge électrique du fait de leur rencontre avec les grains solides, la restituent en très peu de temps, en quelques fractions de seconde, et deviennent les molécules d'air neutres. Les grains, qui par rapport à ces molécules sont des véhicules très grands, sont portés à un potentiel d'électrisation aussi beaucoup plus grand, de façon que la conservation de leurs charges a une période infiniment plus longue que celle des molécules gazeuses. On peut donc considérer que ce sont les grains de poussière qui restent seuls en état d'électrisation et que le faisceau de leurs trajectoires constitue un véritable pôle électrique ayant pour son antipode l'organe végétal relié à la terre. Le champ électrique s'établissant entre ces deux pôles, dirige suivant les lignes de force les grains de poussière électrisés, de leur sortie de la tuyère jusqu'au plus voisin des végétaux. On observe facilement l'arrivée accélérée d'un grain sur la surface du végétal et son éclatement au moment de la restitution de sa charge à la terre, restitution qui se fait à travers le point de contact et la suite des parties successives du circuit végétal.

Il en résulte que, pratiquement, il faut disposer la tuyère à une distance des organes végétaux telle que le champ électrique à l'arrivée des grains soit encore assez grand.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature et stabilité des complexes coexistant dans les solutions aqueuses de mercure-11-thiocyanates*. Note ⁽¹⁾ de MM. **FERNAND GALLAIS** et **J. MOUNIER**, transmise par M. Cotton.

Pour déterminer la nature et la stabilité des anions complexes dont nous avons décelé la coexistence dans les mélanges de solutions aqueuses des ions $(\text{Hg})^{++}$ et $(\text{SCN})^-$ ⁽²⁾, nous avons eu recours à la méthode magnéto-optique (effet Faraday) dont l'un de nous a proposé l'emploi en pareil cas ⁽³⁾. Rappelons que cette méthode consiste à rechercher quels sont les ions complexes dont la formation, en proportions convenables, permet de rendre compte par le calcul des écarts observés lorsque l'on mélange les solutions mercurielle et thiocyanique (écarts entre les rotations magnétiques mesurées et celles que l'on calcule par une règle d'additivité).

Nous avons préparé les deux sels $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{K}$ et $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{K}_2$ et nous avons mesuré leur pouvoir rotatoire moléculaire en solution acétonique ($\lambda = 0^\mu, 578$), soit

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{K}, \quad [\Lambda]_M = 10', 9; \quad [\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{K}_2, \quad [\Lambda]_M = 16', 2.$$

Nous avons trouvé d'autre part, pour le thiocyanate de potassium en solution aqueuse, SCNK , $[\Lambda]_M = 2', 03$. Utilisant alors les valeurs de pouvoir rotatoire ionique données par de Mallemann ⁽⁴⁾, $[\text{Hg}]^{++}$, $[\Lambda]_i = 1', 16$; $[\text{K}]^+$, $[\Lambda]_i = 0', 274$; nous avons calculé

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^- , \quad [\Lambda]_i = 10', 6; \quad [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{--} , \quad [\Lambda]_i = 15', 6; \quad [\text{SCN}]^- , \quad [\Lambda]_i = 1', 76,$$

puis les écarts ioniques $\Delta[\Lambda]_i$ correspondants, c'est-à-dire l'exaltation d'effet Faraday qui accompagne la formation de chaque ion complexe à partir des ions simples dont l'union lui a donné naissance.

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^- : \Delta[\Lambda]_i = 10, 6 - (1, 16 + 3 \times 1, 76) = 4', 2$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{--} : \Delta[\Lambda]_i = 15, 6 - (1, 16 + 4 \times 1, 76) = 7', 5.$$

Ces quantités ainsi fixées, il ne reste comme inconnue dans l'équation de la courbe des écarts δ en fonction de la composition x des mélanges ⁽⁵⁾ que la concentration y du complexe 1 [celle du complexe 2 étant alors $(1-y)$]. On peut donc calculer en tout point la proportion des deux anions complexes; c'est ce que nous avons fait pour la composition x_1 qui donne l'écart δ maximum sur un certain nombre de nos courbes (couples de solutions

⁽¹⁾ Séance du 14 octobre 1946.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 722.

⁽³⁾ F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 665.

⁽⁴⁾ *Ann. de Phys.*, 2^e série, 17, 1942, p. 360; 2^e série, 18, 1943, p. 56.

⁽⁵⁾ Composition du mélange avant réaction: ions $(\text{SCN})^-$, x %; ions Hg^{++} , $(1-x)$ %.

mercurielle et thiocyanique de concentration Γ et $p\Gamma$). On voit, en examinant les résultats du tableau 1, que le complexe 1 est partout prédominant.

Nous avons d'autre part déterminé graphiquement les valeurs x_0 de x pour lesquelles $y = 1$, $(1 - y) = 0$ et nous avons utilisé ces valeurs x_0 pour le calcul de la constante d'équilibre K_1 ,

$$K_1 = \frac{[(\text{SCN})_2\text{Hg}] \times [(\text{SCN})^-]}{[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-}$$

On voit que les valeurs ainsi obtenues se groupent de façon assez satisfaisante autour du chiffre moyen $K_1 = 2,1 \cdot 10^{-2}$ (température moyenne 16°).

Connaissant la constante K_1 , il est aisé de calculer la constante

$$K_2 = \frac{[(\text{SCN})_2\text{Hg}] \times [(\text{SCN})^-]^2}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}}$$

On a en effet

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{y \cdot [(\text{SCN})^-]}{1 - y},$$

mais

$$(\text{SCN})^- = x - [3y + 4(1 - y)] = x + y - 4;$$

d'où

$$K_2 = K_1 \cdot \frac{y}{1 - y} \cdot (x + y - 4).$$

Nous avons effectué ce calcul pour les solutions de composition x_1 , puisque la détermination de y est la meilleure lorsque δ est maximum.

| | Composition x_0 . | | | | Composition x_1 . | | | |
|-----------|---------------------|-------|-----------|----------------------|---------------------|----------|----------|---------------------|
| | Γ . | p . | x_0 . | K_1 . | x . | C_1 %* | C_2 %* | K_2 . |
| I..... | 0,100 | 11,1 | 26,7 | $0,78 \cdot 10^{-2}$ | 27,5 | 80 | 20 | $6,1 \cdot 10^{-3}$ |
| II..... | 0,115 | 7,72 | 34,5 | 1,2 | 39,5 | 78 | 22 | 9,4 |
| III..... | 0,974 | 0,205 | 94,6 | 5,5 | 94,6 | 102 | - | - |
| IV..... | 1,094 | 0,474 | précipité | | 90,1 | 55 | 45 | 2,3 |
| V..... | 0,100 | 5,32 | 42,0 | 0,89 | 43,0 | 71 | 29 | 2,1 |
| VI..... | 0,100 | 2,21 | 65,0 | 2,6 | 67,0 | 67 | 33 | 1,2 |
| VII..... | 0,127 | 3,88 | 51,5 | 2,5 | 53,1 | 76 | 24 | 4,5 |
| VIII..... | 0,100 | 1,00 | 78,5 | 1,0 | 80,0 | 76 | 24 | 1,0 |

(*) Nature du cation : I, III, V, VI, VIII, K; IV, Na; II, VII, Ba.

On voit que l'expression K_2 , elle aussi, est suffisamment constante dans le domaine de concentrations exploré. Pour l'ensemble de nos déterminations, sa valeur moyenne est $K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ (température moyenne, 16°).

On notera pour terminer que, comme on pouvait le prévoir, et contrairement à l'opinion de L. Toshi Inove^(*), nos résultats sont, dans leur ensemble, indépendants de la nature du cation (alcalin ou alcalinoterreux) associé à l'ion complexe.

(*) Concentrations en anions : I, $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$ % et II, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ % (L. TOSHI INOVE, *Jap. J. Chem.*, 3, 1928, p. 131).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le potentiel de formation anodique du peroxyde de nickel.* Note ⁽¹⁾ de MM. **Moïse Haïssinsky** et **Michel Quesney**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Depuis la controverse assez vive qui eut lieu en 1905-1908 entre Zedner et Foerster ⁽²⁾ au sujet du mécanisme de fonctionnement de l'accumulateur Edison et quelques autres travaux parus à cette époque, peu d'auteurs se sont occupés des propriétés électrochimiques du peroxyde de nickel. Ce n'est certes pas le manque d'intérêt de la question qui en est la cause, mais probablement la difficulté d'obtenir des dépôts électrolytiques de ce peroxyde suffisamment épais et adhérents à l'anode.

On admet généralement avec Foerster que le potentiel d'équilibre mesuré par Zedner pour le peroxyde au contact d'une solution de KOH 2,8 N ($E_h = 0,48$ v., point Z de la figure) correspond au dépôt de Ni_2O_3 , tandis que le potentiel initial de l'électrode mesuré immédiatement après la coupure du courant de l'électrolyse ($E_h \approx 0,62$ v., point F) est donné par le peroxyde NiO_2 . La décroissance continue de cette dernière valeur vers le potentiel Z est attribuée à la transformation de NiO_2 en Ni_2O_3 et formation d'une solution solide par les deux oxydes. D'autre part, les analyses chimiques du peroxyde préparé principalement sous l'action d'oxydants chimiques ont conduit à une variété déconcertante de formules allant de Ni_2O_6 à NiO_2 et même NiO , tandis que les analyses physico-chimiques et aux rayons X sont contradictoires et semblent indiquer une structure peu différente de celle de NiO et tout au moins ne permettent pas de conclure sur l'existence d'un peroxyde de composition définie ⁽³⁾.

En opérant en milieu tamponné par l'acide borique ou le borate de soude, nous avons réussi à établir des conditions sur lesquelles nous reviendrons ailleurs et qui permettent d'obtenir des dépôts du peroxyde de l'ordre de 1 mg/cm^2 et bien adhérents aux anodes en Pt ou PbO_2 dans un domaine déterminé de pH, dont les limites varient avec la nature du support. Nous avons pu ainsi tracer les courbes de la vitesse du dépôt, en fonction du potentiel de l'anode mesuré par la méthode classique d'opposition par rapport à une électrode à calomel saturée, et en déduire le potentiel critique auquel le dépôt commence à un pH donné. Dans le domaine de pH plus élevé, où l'adhérence est mauvaise, et sur les anodes en Ni, où elle n'est jamais bonne, nous avons néanmoins déterminé le début de la formation du peroxyde par le noircisse-

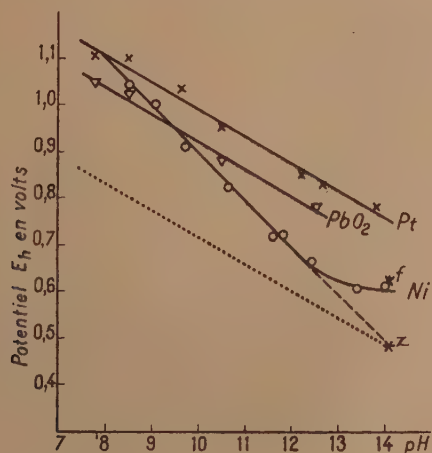
⁽¹⁾ Séance du 21 octobre 1946.

⁽²⁾ J. ZEDNER, *Z. Electroch.*, **11**, 1905, p. 809; **12**, 1906, p. 463; **13**, 1907, p. 752; F. FOERSTER, *ibid.*, p. 414; **14**, 1908, p. 17.

⁽³⁾ LE BLANC et MÖBIUS, *ibid.*, **39**, 1933, p. 753.

ment de l'électrode ou du précipité de l'hydroxyde de Ni, avec une précision suffisante pour le but de cette étude (2 centivolts environ).

Les résultats de ces mesures sont donnés par les courbes de la figure ci-après, où les potentiels critiques du dépôt, rapportés à $E_h = 0$, sont donnés en fonction du pH.



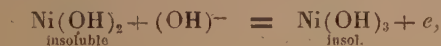
On en tire les conclusions suivantes :

1° Le potentiel critique, à un pH donné, varie avec la nature de l'anode : Pt, Ni, PbO₂.

2° Sur platine et probablement sur PbO₂, où la précision des mesures est médiocre aux pH élevés, le potentiel du dépôt varie, à la température ordinaire, linéairement avec le pH de la solution suivant la loi

$$E = E_0 - 0,059 \text{ pH} = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln(\text{OH}^-).$$

C'est la loi du potentiel réversible de la réaction anodique



ou, plus généralement,



Les valeurs mesurées sont cependant bien plus élevées que celles qu'on calcule d'après le point Z (droite en pointillés).

3° La variation du potentiel est également linéaire sur Ni jusqu'aux pH voisins de 12,5, mais elle est plus rapide que dans les cas précédents. Dans les solutions de NaOH N/10 et plus concentrées, le potentiel du dépôt est à peu près constant et très voisin du point F.

Ces faits indiquent nettement que la formation anodique du peroxyde ne s'effectue pas dans des conditions de réversibilité, mais qu'elle est affectée d'une

surtension indépendante du pH sur Pt et probablement PbO_2 , variable avec le pH sur Ni. Dès lors l'argument essentiel de Færster en faveur de la formation de deux peroxydes définis (existence de deux potentiels) n'est plus valable, et la décroissance continue du potentiel serait à attribuer au retour de l'électrode à un état d'équilibre, par perte plus ou moins rapide d'oxygène actif et disparition continue de la déformation du réseau produite lors du dépôt, déformation qui serait tout au moins en partie à l'origine de la surtension.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir mouillant et énergie d'activation d'adsorption sur la cathode à gouttes de mercure.* Note ⁽¹⁾ de M. **XAVIER THIESSE** et M^{lle} **SUZANNE BELON**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le mouillage d'une surface solide par une solution aqueuse d'un corps tensioactif est en relation avec la formation d'une couche de molécules adsorbées dans un état peu condensé. Il nous a paru intéressant de chercher à relier le pouvoir mouillant à l'énergie d'activation du processus d'adsorption sur la surface constamment renouvelée d'une cathode à gouttes de mercure et à un second paramètre : la dilution spécifique limite.

1° *Définition d'une constante d'adsorption.* — La détermination de ces deux paramètres est basée sur l'étude de la variation de la hauteur des maxima d'adsorption des polarogrammes en fonction de la concentration du savon dans la solution. Ces maxima ont leur origine dans la couche d'oxygène adsorbé sur la cathode. Si H_0 est la hauteur du maximum maximorum observé pour une concentration nulle en corps tensioactif, l'électrolyte de base étant une solution de ClNa à 50 mg/l, dans de l'eau aérée, et H celle du maximum correspondant à la concentration c , on peut mesurer la désorption de O_2 à $t^\circ\text{C}$. par le rapport

$$\frac{H_0 - H}{H_0}.$$

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la variation de la désorption en fonction de c peut être représentée par la relation

$$\text{Log} \left(1 - \frac{\Delta H}{H_0} \right) = -Kc \quad \text{ou} \quad 1 - \frac{\Delta H}{H_0} = e^{-Kc},$$

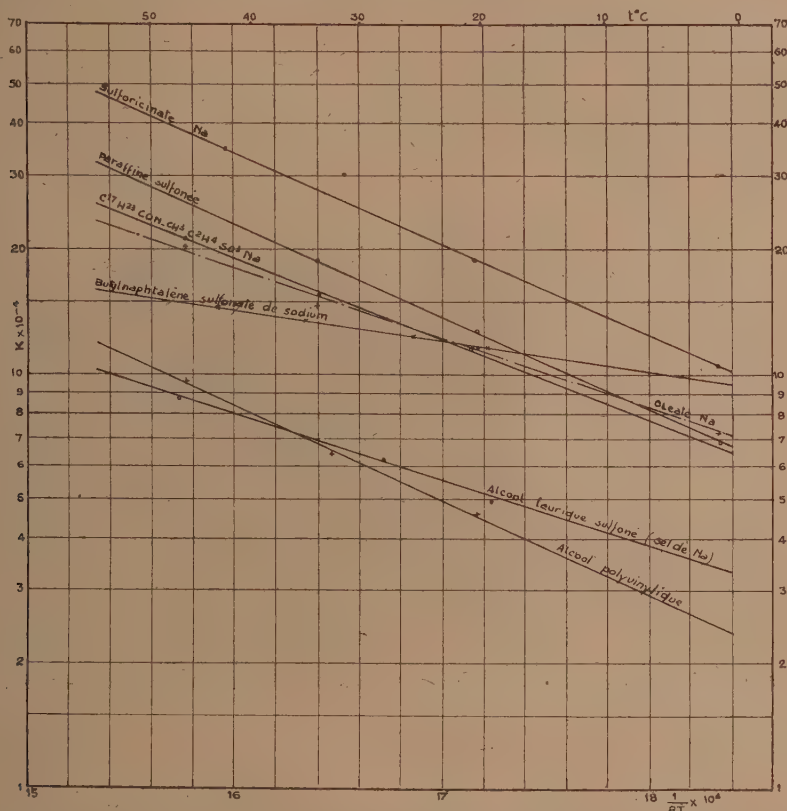
K étant le volume de solution contenant 1^g de mouillant et pour lequel $\Delta H/H_0 = 1 - 1/e$. Nous appellerons K *constante d'adsorption* du détersif considéré.

2° *Énergie d'activation et dilution spécifique limite.* — La variation de K en fonction de T peut être représentée par la loi d'Arrhénius

$$K = B e^{-\frac{Q}{RT}},$$

(¹) Séance du 7 octobre 1946.

K est l'énergie d'activation du processus d'adsorption des molécules organiques sur la surface cathodique, R , la constante des gaz parfaits et T la température absolue. La signification physique de B est simple : c'est le *volume spécifique limite* vers lequel K tend pour des valeurs de T de plus en plus élevées. B et Q sont des constantes physiques définissant pleinement le pouvoir mouillant du corps étudié sur la cathode à gouttes de mercure.



3° *Application au classement de divers produits mouillants.* — On a représenté sur la figure ci-contre les courbes $\text{Log } K = f(1/T)$ relatives à divers mouillants industriels. Les pentes et ordonnées à l'origine des droites obtenues définissent Q et B . Les valeurs tirées des courbes sont données dans le tableau ci-dessous :

| Nature chimique des produits étudiés. | Q (cal/g). | B (cm ³ g ⁻¹). |
|---|--------------|---|
| 1. Butylaphtalène sulfonate de Na | 1600 | $10^{0,3}$ |
| 2. Oléate de Na | 3700 | $10^{7,85}$ |
| 3. Sel de Na de l'alcool laurique sulfoné | 3800 | $10^{7,5}$ |
| 4. $C_{17}H_{33}CON.CH_3.C_2H_4SO_3Na$ | 4500 | $10^{8,45}$ |
| 5. Sulfonicate de Na | 5000 | 10^9 |
| 6. Paraffine sulfonée | 5200 | $10^{8,95}$ |
| 7. Alcool polyvinyle (7 % de groupes acétyle) | 5200 | $10^{8,5}$ |

Il ressort du tableau que le produit n° 1 a la plus faible chaleur d'activation des mouillants étudiés. L'oléate de Na et le produit n° 3 ont des énergies d'activation très voisines, mais le premier l'emporte sur le second par les nombres obtenus pour Q et B. Les deux derniers corps ont des énergies d'activation identiques, mais ils se différencient par leur dilution spécifique limite qui est supérieure dans le cas du produit n° 6.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par l'effet Raman de PFClBr dans la réaction équilibrée de PFCl_2 sur PFBr_2 . Étude de son spectre Raman.*
Note ⁽¹⁾ de M^{lle} MARIE-LOUISE DELWAULLE et M. FÉLIX FRANÇOIS, présentée par M. Jean Cabannes.

L'existence du fluochlorobromure de phosphore PFClBr n'a pas encore été signalée. Les composés PFCl_2 et PFBr_2 ont été préparés par la méthode de Booth ⁽²⁾. Nous avons déjà décrit leur spectre Raman ⁽³⁾.

Rappelons que ces spectres sont ceux d'édifices tétraédriques AX_2Y , AZ_2Y , comportant par conséquent six fréquences fondamentales dont deux seulement sont dépolarisées. Nous les avons rattachés d'une part aux spectres des trihalogénures AX_3 , AY_3 , AZ_3 (une molécule AX_2Y a trois fréquences de valence : deux peu différentes comme position des deux fréquences de valence de AX_3 et la troisième peu différente de l'une des fréquences de valence de AY_3), d'autre part aux spectres des trihalogénures de phosphoryle correspondants POFCl_2 , POFBr_2 (les fréquences de déformation varient peu d'une des molécules à l'autre : de PFCl_2 à POFCl_2 par exemple).

Quand on mélange à la température ordinaire du PFCl_2 et du PFBr_2 , le spectre du liquide obtenu comporte, outre les fréquences des corps mis en réaction, des fréquences nouvelles.

Parmi celles-ci trois d'entre elles : $161,5 \text{ cm}^{-1}$, 231 cm^{-1} , 302 cm^{-1} se détachent très bien des fréquences de PFCl_2 et PFBr_2 . Elles sont toutes trois polarisées et bien voisines des trois fréquences de déformations 173 cm^{-1} , 233 cm^{-1} , 298 cm^{-1} de la molécule POFClBr . Elles doivent donc correspondre aux trois fréquences de déformation de PFClBr .

En dehors de ces trois fréquences pointables directement, l'existence de trois autres fréquences se manifeste par une déformation, dans le spectre du

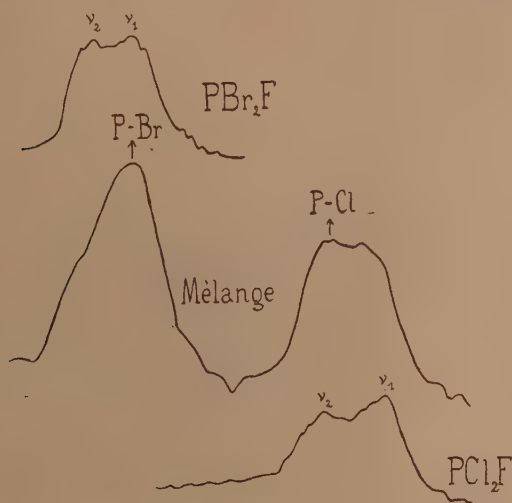
⁽¹⁾ Séance du 4 novembre 1946.

⁽²⁾ HAROLD SIMMONS BOOTH et SPENCER G. FRARY, *J. Amer. Soc.*, **61**, 1939, p. 2934; HAROLD SIMMONS BOOTH et ABE ROSCOE BOZARTH, *J. Amer. Soc.*, **61**, 1939, p. 2927.

⁽³⁾ MARIE-LOUISE DELWAULLE, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1391; *Société chimique de France*, communication orale, séance du 14 juin 1946 (sous presse).

mélange, des fréquences de valence de PFCl_2 et de PBr_2 ; on constate relativement aux intensités des raies de déformation non perturbées de ces spectres, un renforcement et un élargissement de la raie P-F, le spectre de PBr_2 donnant pour P-F $\nu_3 = 817$, celui de PFCl_2 $\nu_3 = 827$. Le spectre du mélange a en plus une fréquence comprise entre les deux, ce qui correspond bien à la liaison P-F dans PFClBr .

La figure ci-dessous qui reproduit une partie de l'enregistrement des trois



spectres de PBr_2 , du mélange et de PFCl_2 , met bien en évidence l'existence dans le spectre du mélange de deux fréquences nouvelles, l'une vers 415 cm^{-1} , l'autre vers 500 cm^{-1} . Ces fréquences, étant donnée leur place, correspondent bien l'une à une liaison P—Br, l'autre à une liaison P—Cl dans la molécule PFClBr .

Le spectre du mélange comporte donc, en plus des raies des deux corps mis en réaction, six fréquences nouvelles, toutes polarisées d'ailleurs, ce qui correspond bien au spectre attendu pour une molécule tétraédrique PFClBr , dépourvue de tout élément de symétrie.

Le tableau encadre le spectre de PFClBr par ceux de PFCl_2 et PBr_2 . Nous y faisons également figurer les fréquences de valence de PCl_3 , PBr_3 et PF_3 .

La coexistence des trois spectres de PFCl_2 , PBr_2 et PFClBr pour le liquide obtenu par le simple mélange de PFCl_2 et PBr_2 prouve l'existence d'une réaction équilibrée entre ces composés. Il en résulte que PFClBr ne sera pas isolable à l'état pur. Il est donc moins stable que le composé POFClBr que nous avons pu isoler.

Fréquences en cm^{-1} (Modes de vibration).

| | | | | | | | | |
|------------------|---|--------------|------------|------------|------------|------------------------|------------|------------------------|
| PBr_3 | { | $\rho \dots$ | | | ν_1 | ν_{23} | | |
| | | | | | 380 (F) | 400 (F) | | |
| | | | | | 0,28 | 6/7 | | |
| PBr_2 | { | $\rho \dots$ | δ_1 | δ_2 | δ_3 | ν_2 | ν_1 | $\text{P} - \text{F}$ |
| | | | 126 (F) | 220 (f) | 257 (M) | 393 (F, l) | 421 (F, l) | ν_3 |
| | | | 0,45 | 6/7 | 0,15 | >0,5 | 0,18 | 817 (f, l) |
| PBrClBr | { | $\rho \dots$ | 161,5 (F) | 231 (F) | 302 (F) | $\text{P} - \text{Br}$ | | $\text{P} - \text{Cl}$ |
| | | | | | | 415 (F) | | 500 (F) |
| | | | 0,4 | 0,4 | 0,2 | pol | | 822 (f) |
| PFCl_2 | { | $\rho \dots$ | 200 (F) | 271 (f) | 327 (M) | | | |
| | | | | | | 496 (F) | | 524 (F) |
| | | | 0,45 | 6/7 | 0,15 | >0,5 | | 827 (f) |
| PCl_3 | { | $\rho \dots$ | | | ν_{23} | | ν_1 | |
| | | | | | 484 | | 511 | |
| | | | | | dépol. | | pol. | |
| PF_3 | { | $\rho \dots$ | | | ν_{23} | | ν_1 | |
| | | | | | 840 | | 890 | |

CHIMIE THÉORIQUE. — *La condition stérique de la mésomérie.*

Note de M. JEAN GUY, présentée par M. Jean Cabannes.

Il n'y a pratiquement mésomérie qu'entre des schémas de valence dont les configurations nucléaires stables sont très voisines. Pour comprendre comment se présente cette importante condition stérique et quelles sont les différences entre mésomérie et tautomérie, il suffit de quelques considérations géométriques simples dans l'espace de configuration de la molécule.

Pour simplifier la présente étude, bornons-nous au cas où seuls deux schémas de valence sont possibles, les fonctions de valence correspondantes étant φ_1 et φ_2 . La configuration nucléaire de la molécule peut être représentée par un point de l'espace (A) à $3N$ dimensions dont les coordonnées sont l'ensemble des coordonnées des N noyaux constituant la molécule. Les fonctions de valence restent définies quelle que soit la configuration nucléaire, et les énergies fictives attachées aux deux schémas,

$$W_1 = \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau, \quad W_2 = \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau \quad (H, \text{opérateur hamiltonien})$$

varient avec cette configuration, leurs minima ayant lieu respectivement en deux points bien précis M_1 et M_2 de l'espace (A).

En appliquant la théorie de la mésomérie, nous prendrons comme meilleure approximation de la fonction d'onde

$$\Phi = a\varphi_1 + b\varphi_2.$$

L'énergie réelle s'écrira, a et b étant déterminés par les conditions de normalisation et de minimum de la méthode de variation ⁽¹⁾,

$$E = a^2 W_1 + b^2 W_2 + 2ab \underbrace{\int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau}_{\text{quantité négative}}.$$

Dans cette expression, a , b , W_1 , W_2 et l'intégrale d'échange dépendent de la configuration nucléaire. Le problème revient à déterminer le ou les points M de (A) pour lesquels E est minimum.

Étudions en particulier les deux cas suivants : 1° les deux points M_1 et M_2 représentatifs des configurations stables des deux schémas de valence sont éloignés; 2° M_1 et M_2 sont très voisins.

Dans le premier cas, en M_1 , W_2 est grand par rapport à W_1 , car une liaison au moins du deuxième schéma est devenue ineffective et, s'il s'agit par exemple d'une liaison oxygène-hydrogène (comme c'est le cas lorsque l'un des schémas représente une cétone et l'autre un émol), W_2 aura augmenté d'environ 110 kcal/mol. La condition énergétique implique alors que b est très voisin de zéro. E est égal ou très légèrement inférieur à W_1 au voisinage de M_1 . Le contraire a lieu au voisinage de M_2 , où E est égal ou très légèrement inférieur à W_2 . On ne peut espérer trouver d'autre minimum de E , par suite des valeurs élevées de W_1 et W_2 dans tout l'espace (a) en dehors des voisinages de M_1 et M_2 . Nous avons, en définitive, deux configurations stables (M_1 et M_2) séparées par un seuil de potentiel. Il y a possibilité d'existence de deux composés chimiques différents qui seront isomères ou tautomères suivant la hauteur du seuil du potentiel. D'après Eyring ⁽²⁾, à la température ordinaire, l'isomérisation correspond à un seuil de l'ordre de 20 kcal/mol. Un seuil nettement inférieur indique une tautomérisation, car l'agitation thermique en permet alors le franchissement.

Dans le deuxième cas, la distance $M_1 M_2$ est supposée suffisamment petite pour que les variations relatives de W_1 et W_2 soient faibles par rapport aux valeurs absolues de W_1 et W_2 , au moins dans un petit domaine connexe comprenant M_1 et M_2 . Dans ce domaine, les coefficients a^2 et b^2 restent sensiblement constants, de même que l'intégrale d'échange. Si M_1 et M_2 diffèrent par exemple par la variation de longueur d'une liaison (comme c'est le cas lors de la résonance entre une simple et une double liaison), le long du segment $M_1 M_2$, W_1 et W_2 suivront des lois paraboliques, leurs minima étant situés respectivement en M_1 et M_2 . L'énergie E se présente alors comme une somme pondérée de deux paraboles : elle varie également de manière parabolique, avec un

⁽¹⁾ Pour les conditions de la méthode de variation, voir L. PAULING et E. B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics*, 1935, p. 180.

⁽²⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3191.

minimum situé entre les minima des deux paraboles composantes. Il y a mésomérie entre les deux schémas de valence et existence d'un seul composé chimique.

Entre les deux cas extrêmes précédents, nous avons tous les intermédiaires possibles. Tandis que dans le premier cas nous trouvons en M_1 un minimum de E par suite de la contribution nulle de φ_2 à la fonction d'onde, pour une distance M_1M_2 moindre, une faible contribution de φ_2 deviendra possible. Il s'ensuit un léger déplacement du minimum considéré qui ne coïncide plus exactement avec M_1 . La tautomérie subsiste, mais il faut de plus tenir compte d'une certaine mésomérie. Pour une distance M_1M_2 encore plus petite, les deux minima distincts de E se rapprochent peu à peu, jusqu'à se confondre en un minimum unique (mésomérie pure).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de l'état de la paroi sur les limites d'inflammabilité des mélanges de méthane ou de gaz naturel avec l'air.* Note de MM. GUY PANNETIER et PAUL LAFFITTE, présentée par M. Paul Pascal.

Dans de précédentes Notes ⁽¹⁾ nous avons rapporté les résultats de déterminations mettant en évidence la très grande influence de l'état des parois sur les limites d'inflammabilité de divers mélanges de gaz ou de vapeurs combustibles avec l'air. Pour rechercher si ce phénomène était plus général, nous avons entrepris des mesures avec d'autres gaz combustibles. Les résultats rapportés dans la présente Note sont relatifs à du méthane préparé au laboratoire (à partir du carbure d'aluminium) et titrant 99 % de CH_4 , et à du gaz naturel de Saint-Marçais (CH_4 : 94; N_2 : 4; H_2 : 0,7; O_2 : 0,5; carbures divers : 0,5).

La méthode expérimentale utilisée est la même que celle qui a été précédemment décrite, et les déterminations des limites faites dans des tubes de verre de 60^{cm} de longueur. Pour les gaz étudiés nous avons retrouvé l'influence notable que manifeste l'état de la paroi interne des tubes sur les valeurs des limites. Ainsi, dans le cas des mélanges de méthane et d'air contenus dans un tube de 20^{mm} de diamètre, il n'y a pas de propagation de la flamme pour les compositions du mélange gazeux inférieures à la limite $L_1 = 5,40$ %, quoique au voisinage et un peu en dessous de cette valeur (par exemple pour 5,35 % de CH_4) on peut observer une flamme ne se propageant pas au delà de 4 ou 5^{cm} des électrodes d'inflammation. Mais si, avant d'introduire le mélange combustible dans le tube, celui-ci a été lavé à l'aide du mélange sulfo-chromique bouillant, puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée, et enfin, après dessiccation, vidé à l'aide de la trompe à vapeur de mercure de manière à y réaliser un vide correspondant à une pression de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, on constate que

(1) *Comptes rendus*, **221**, 1945, pp. 469, 553 et 623.

la flamme se propage alors dans le tube à partir de la limite $l_2 = 4,70\%$ et inférieure à l_1 . Mais le fait de produire une flamme dans le tube ne permet plus de retrouver la limite l_2 . Cette dernière n'est reproductible qu'après avoir traité le tube comme précédemment au mélange sulfo-chromique.

A la limite supérieure les phénomènes sont analogues. Après traitement du tube au mélange sulfo-chromique on trouve une limite supérieure L_2 ($12,82\%$) qui est inférieure à la limite L_1 ($13,72\%$) déterminée avec un tube non traité. Ainsi le traitement du tube par le mélange sulfo-chromique déplace les deux limites supérieure et inférieure vers les faibles concentrations en gaz combustible.

Ces phénomènes se retrouvent avec le gaz naturel que nous avons étudié et pour lequel les résultats numériques obtenus sont rassemblés dans les Tableaux I et II.

TABLEAU I. — *Limites inférieures* (pourcentage de gaz dans l'air).

| Diamètre du tube (mm). | Propagation ascendante | | | Propagation descendante | | |
|---------------------------|------------------------|-------|------|-------------------------|-------|------|
| | l_1 | l_2 | A. | l_1 | l_2 | A. |
| 25..... | 5,41 | 5,02 | 7,2 | 6,24 | 5,60 | 11,4 |
| 20..... | 5,48 | 5,08 | 7,3 | 6,34 | 5,72 | 10,8 |
| 15..... | 6,12 | 5,20 | 16 | 6,45 | 5,80 | 11,2 |
| 10..... | 6,32 | 5,40 | 15,5 | 6,56 | 5,90 | 11,2 |

TABLEAU II. — *Limites supérieures* (pourcentage de gaz dans l'air).

| Diamètre du tube (mm). | Propagation ascendante | | | Propagation descendante | | |
|---------------------------|------------------------|-------|-----|-------------------------|-------|------|
| | L_1 | L_2 | A. | L_1 | L_2 | A. |
| 25..... | 15,60 | 14,42 | 8,2 | 14,30 | 13,65 | 4,75 |
| 20..... | 14,60 | 13,55 | 7,8 | 14,08 | 13,28 | 6 |
| 15..... | 12,62 | 12,54 | 8,6 | 13,55 | 12,82 | 5,7 |
| 10..... | 13,04 | 12,05 | 8,2 | 12,91 | 12,25 | 5,4 |

Ainsi, le pourcentage (A) de gaz combustible que l'on doit ajouter à la limite la plus faible (l_1 ou L_1) pour passer à l'autre (l_2 ou L_2) est relativement important, mais il semble qu'il soit sensiblement indépendant du diamètre, sauf pour les tubes de 10 et 15^{mm} de diamètre dans le cas des limites inférieures et pour la propagation ascendante.

Dans ces expériences nous n'avons pu mettre en évidence aucune action de la vapeur d'eau agissant d'une manière analogue à celle que nous avons observée dans le cas de l'oxyde de méthyle. Les résultats obtenus semblent bien dus à la modification de l'état de la paroi consécutive au traitement par le mélange sulfo-chromique, mais les propriétés de la paroi ainsi traitée ne se conservent pas dès qu'une flamme a parcouru le tube.

CHIMIE MINÉRALE. — *Données quantitatives sur l'action mutuelle du chlore et de l'oxyde ferrique.* Note ⁽¹⁾ de MM. **ANDRÉ CHRÉTIEN** et **PHILIPPE GALMICHE**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'emploi grandissant du chlore comme agent chimique et comme agent métallurgique renouvelle et amplifie l'importance de la chloruration des oxydes minéraux et des minerais.

La connaissance du phénomène est loin d'être satisfaisante malgré une abondance d'indications bibliographiques, toujours qualitatives et imprécises, incohérentes cependant.

Le cas le plus typique concerne l'oxyde ferrique; le fer est lié à divers métaux dans des minerais estimés : bauxite, ilménite, chromite, warthonite, wolfram. La chloruration permet, suivant les cas, une purification préalable du minerai ou une extraction du métal dilué par volatilité fractionnée des chlorures.

Nous avons étudié la chloruration de l'oxyde ferrique avec tout le soin désirable. La technique est appropriée : du chlore pur passe à débit connu sur une quantité connue d'oxyde ferrique pur (pyrolyse du nitrate) avec analyse quantitative des gaz sortants.

La perte de poids de l'oxyde et le volume des gaz sortants déterminent toutes les données désirables : pressions partielles, volume de chlore admis, coefficient d'utilisation du chlore.

Les valeurs à l'équilibre (débit nul) sont trouvées par extrapolation. La chaleur de réaction s'en déduit ainsi que la constante de la loi d'action des masses. On opère à 700°, 800°, 900° et 1000° dans un domaine de débit étendu de 5 à 250 cm³ par minute.

Deux particularités de la technique rendent les mesures précises : admission du chlore sur l'oxyde au moment voulu (un couvercle rodé commandé de l'extérieur peut isoler la nacelle contenant l'oxyde); réception quantitative et mesure du volume gazeux correspondant à la perte de poids de l'oxyde, sous sa pression de sortie, après arrêt du chlorure par refroidissement (gazomètre à commande arbitraire avec compensation automatique des suppressions par un dispositif comportant un moteur à champ tournant solidaire d'un relais actionné par un contacteur manométrique).

Voici nos conclusions pour les conditions adoptées :

1° La chloruration donne uniquement du chlorure ferrique non associé et de l'oxygène. Elle est toujours rapide (courbes pression partielle-débit aplaties et peu inclinées).



2° La réaction inverse (oxydation du chlorure) est exothermique mais lente. Elle ne se manifeste pas avant 900° et seulement pour les petits débits (moins de 20 cm³ par minute). La teneur en oxygène des gaz sortants (dosage) est inférieure à la valeur correspondant à la diminution de poids de l'oxyde, au lieu de l'égaliser.

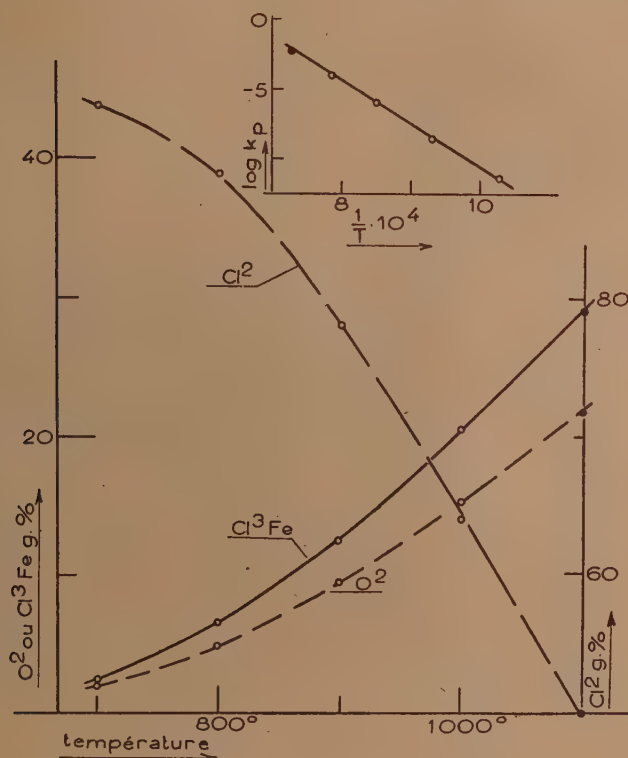
3° La constante d'équilibre $k = [(\text{Cl}_3\text{Fe})_4(\text{O}_2)_3]/(\text{Cl}_2)_6$ passe de $4 \cdot 10^{-12}$ à $1 \cdot 10^{-4}$ quand la température monte de 700 à 1000°.

Dans cet intervalle de température la chaleur de chloruration est $Q = -135000$ cal.

(1) Séance du 28 octobre 1946.

Le coefficient d'utilisation du chlore à l'équilibre (α) croît rapidement avec la température :

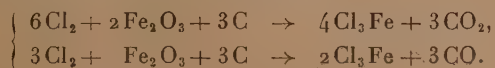
| | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|
| t° | 700. | 800. | 900. | 1000. |
| α (vol. %)..... | 3,8 | 9,8 | 19,6 | 32,4 |



IV. En présence de charbon (produit R. P.) la chloruration change d'allure : signe thermique inversé, température d'amorçage très abaissée (mélange $2Fe_2O_3 + 3C$: 110° , oxyde de voie humide ; 125° ou 350° , oxyde de voie sèche calciné à 400° ou à 1000°), marche accélérée.

L'action du carbone est concomitante de celle du chlore. Elle donne de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique ; l'oxygène n'apparaît pas. Les expériences, faites dans des conditions variées, s'accordent pour éliminer l'hypothèse d'une action secondaire par fixation de l'oxygène.

La chloruration est ici d'un type différent :

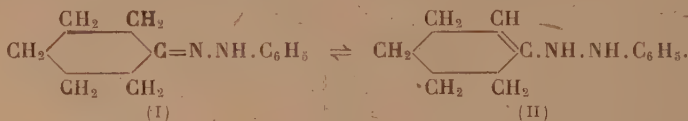


CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la réactivité du groupe azométhinique vis-à-vis des organomagnésiens mixtes.* Note ⁽¹⁾ de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les composés possédant le groupe azométhinique >C=N- a donné lieu à un nombre important de recherches ⁽²⁾, sans qu'aucune règle générale ait été formulée concernant la façon dont cette réaction s'effectue.

J'ai montré précédemment ⁽³⁾ que les organomagnésiens s'ajoutent sur le groupe >C=N- des phénylhydrazones des aldéhydes, tandis qu'ils ne s'additionnent pas sur celui des phénylhydrazones des cétones.

Contrairement à cette règle, la phénylhydrazone de la cyclohexanone ⁽⁴⁾ fixe le réactif de Grignard. Ce désaccord n'est qu'apparent car, en réalité, ce n'est pas sur le corps (I) que réagit le magnésien, mais sur sa forme tautomère (II), en s'additionnant sur la liaison éthylénique, ainsi que j'ai pu le constater par l'étude des produits d'acylation du complexe obtenu en traitant la phénylhydrazone de la cyclohexanone par $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$



Poursuivant mes recherches sur l'influence de la nature des substituants sur le groupe —HC=N— , j'ai observé que, de façon générale, le remplacement de H de ce groupe par un alcoyle ou aryle est accompagné d'une inertie complète vis-à-vis des magnésiens.

C'est ainsi qu'en faisant agir divers magnésiens sur les hydrazones, oximes et imines de quelques cétones ainsi que sur certains dérivés de ces substances, *je n'ai jamais observé une fixation de ce réactif sur le groupe azométhinique*, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (température, solvant). J'ai seulement observé des isomérisations, des doubles décompositions et aussi des décompositions de ces dérivés azotés sous l'influence des magnésiens.

⁽¹⁾ Séance du 4 novembre 1946.

⁽²⁾ Je dois ici signaler plus particulièrement celles de : 1° M. SOMMELET, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1338; 2° M. MONTAGNE, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 671; 3° D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 3, 1936, p. 656; 5, 1938, p. 207; 4° J. HOCH, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1865; 203, 1936, p. 799; 204, 1937, p. 359; 5° M. GARRY, *Ann. Chim.*, 11^e série, 17, 1942, p. 5.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1307.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 318.

Les composés azotés sur lesquels j'ai fait les réactions précitées ont été : hydrazones et méthyl-, benzyl-, phényl-, acétyl-, benzoyl- et carbamyl-hydrazones, oximes et *o*-benzyl-oximes, imines et éthyl-, benzyl-, phényl-, acétyl-, benzoyl- et phénylcarbamyl-imines des cétones suivantes : acétone (sauf l'imine et les éthyl- et acyl-imines), cyclohexanone, acétophénone, triméthylacétophénone, benzyldiméthylacétophénone, propiophénone *o*- et *p*-méthylpropiophénone, *o*- et *p*-méthoxypropiophénone, benzophénone et *p*-méthyl- et *p*-méthoxy-benzophénone.

De plus, en traitant la 1,2-diméthylglyoxaline par $C_2H_5.MgBr$ et $C_6H_5.MgBr$ je n'ai constaté aucune fixation de ces réactifs sur le groupe $>C=N-$, tandis que l'addition de $CH_3.MgI$ sur le groupe $HC=N-$ de la glyoxaline était connue⁽⁵⁾.

Enfin, je dois noter que, bien que la fixation du réactif de Grignard ait été signalée dans le cas de certains composés hétérocycliques⁽⁶⁾ (acridine, quinoléine, isoquinoléine, pyridine) possédant le groupe $HC=N-$, à ma connaissance, aucune addition de ce réactif sur le groupe $-(R)C=N-$ (avec $R \neq H$) des substances précédentes n'a été signalée.

L'ensemble des faits observés, soit par d'autres auteurs, soit par moi-même, permet l'énoncé suivant. *Le réactif de Grignard peut se fixer sur le groupe $R.HC=N-$ présent sur une chaîne ouverte ou dans un cycle. Par contre, il ne peut pas s'additionner sur le groupe azométhinique des composés de la forme $(R_1R_2)C=N.X$ [où N trivalent; R_1, R_2 différents de H; R_1, R_2 et X ne contiennent pas des groupes pouvant activer le $>C=N-$]*⁽⁷⁾.

Remarque. — Il semble que la même influence inhibitrice sur la réactivité du groupe $HC=N-$ vis-à-vis des organomagnésiens se produit par le remplacement de H de ce groupe, non seulement par un alcoyle ou aryle, mais également par d'autres radicaux⁽⁸⁾ ($NH.R, CH_3O, Cl$ etc.).

D'après l'énoncé précédent, les hypothèses proposées jusqu'ici pour l'inter-

(5) ODDO et MINGOIA, *Gazz. chim. Ital.*, **58**, 1928, p. 584.

(6) BERGMANN, *Liebigs Ann.*, **483**, 1930, p. 80; FREUD et BODE, *Ber. d. chem. Ges.*, **42**, 1909, p. 1746; BERGSTROM et Mc ALLISTER, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1930, p. 2845.

(7) Parmi les groupes activants présents dans les radicaux R_1, R_2 et X je dois signaler le groupe $>C=N-$ lorsqu'il est en conjugaison avec le groupe azométhinique. En accord avec l'énoncé général, j'ai observé la fixation du réactif de Grignard sur l'un seulement des deux groupes de la dibenzylimine du dibenzile. Je poursuis des recherches en vue de vérifier si l'on peut fixer le réactif de Grignard sur le groupe $>C=N-$ des composés du type $(R_1R_2)C=N.X$, par l'introduction dans les radicaux des groupes activants et par augmentation de la valence de N.

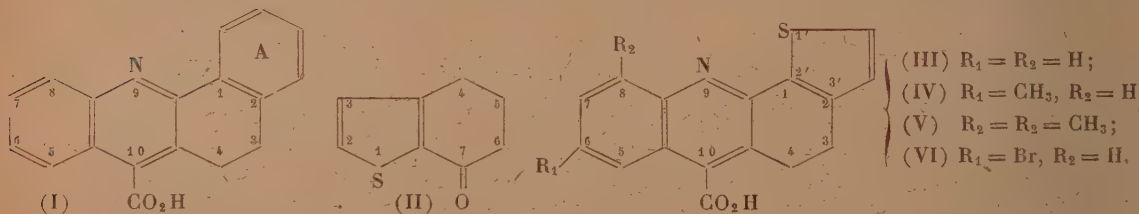
(8) BUSCH et HOBEIN, *Ber. d. chem. Ges.*, **40**, 1907, p. 4296; R. MARQUIS, *Comptes rendus*, **142**, 1906, p. 711; BUSCH et COLL, *Ber. d. chem. Ges.*, **43**, 1910, p. 2553.

prétation de l'action des organomagnésiens sur différents dérivés azotés des cétones et basées sur la fixation du réactif de Grignard sur le groupe $>\text{C}=\text{N}-$ doivent être écartées. Le mécanisme de ces réactions ainsi que la réactivité du groupe azométhinique en général suivant le nombre et la nature des radicaux auxquels il est fixé feront l'objet d'un Mémoire.

Les résultats obtenus rendent possible la coordination d'un ensemble des faits chimiques et suggèrent en plus une élégante méthode de protection de la fonction cétonique contre le réactif de Grignard, permettant ainsi la préparation, à l'aide de ce réactif, des composés cétoniques possédant diverses fonctions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des isostères soufrés du tétophan et de ses homologues.* Note (1) de MM. **BUU-HOÏ** et **RENÉ ROYER**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que le tétophan [carboxy-10 dihydro-3.4 benzo-1.2 acridine (I)] est un puissant excitateur de la contraction musculaire et est utilisé à ce titre dans la thérapeutique du tabès et des myélites. Il était intéressant d'examiner ce qu'il advient de ces propriétés lorsqu'on substitue au noyau benzénique A le noyau du thiophène. Nous avons obtenu aisément un tel isostère en

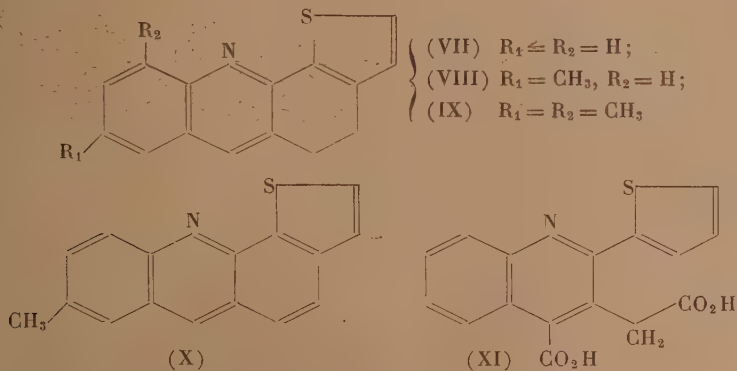


appliquant la réaction de Pfitzinger à l'isatine et au céto-7 tétrahydro-4.5.6.7 thionaphtène (II); cette dernière cétone a été préparée en partant du thiophène selon les indications de Fieser et Kennelly (2). L'acide dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine-carbonique-10 (III) possède des propriétés physiques, chimiques et physiologiques qualitativement analogues à celles du tétophan. Chauffé fortement, il perd CO_2 , en engendrant la dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine (VII), base de propriétés assez voisines de celles de la dihydro-3.4 benzo-1.2 acridine isostère. En effectuant la réaction de Pfitzinger avec la méthyl-5 isatine, la diméthyl-5.7 isatine, et la bromo-5 isatine d'une part, et la cétone (II) de l'autre, nous avons préparé respectivement les acides méthyl-6 dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2

(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1611.

acridine-carbonique-10 (IV), diméthyl-6.8 dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine-carbonique-10 (V), et bromo-6 dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine-carbonique-10 (VI). Les 2 premiers acides ont pu être décarboxylés



respectivement en méthyl-6 dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine (VIII) et diméthyl-6.8 dihydro-3.4 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine (IX). La base (VIII) a pu être déshydrogénée en méthyl-6 thiophéno-(2'.3')-1.2 acridine (X), composé isostère du méthyl-6 benzanthracène cancérigène, et de la méthyl-6 benzo-1.2 acridine inactive de ce point de vue.

Enfin, par condensation de Pfitzinger entre l'isatine et l'acide ω -thénoyl-2 propionique, nous avons obtenu l'acide carboxy-4 thiényl-(2')-2 quinoléine-3 acétique (XI), structuralement proche des dérivés précédemment décrits, et dont la décarboxylation conduit à la thiényl-(2'.3')-2 méthyl-3 quinoléine. Le composé (X) est actuellement en cours d'étude au point de vue de ses propriétés physiologiques.

MODE EXPÉRIMENTAL. — 1° (III) $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. On chauffe au reflux une solution dans 20cm^3 d'eau et 80cm^3 d'alcool d'un mélange de 3^g d'isatine, 3^g de la cétone (II) et 4^g de potasse pendant 12 heures. On verse dans l'eau, épuise à l'éther la cétone non entrée en réaction, et acidifie à l'acide acétique : le précipité abondant formé (6^g) est cristallisé dans l'acide acétique (très soluble à chaud). On a ainsi de fines aiguilles jauné pâle fondant à $321-322^\circ$ avec décomposition. — 2° (VII) $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}$. Obtenu en chauffant (III) vers 320° et distillant sous vide; cristallise de l'alcool en touffes de longues aiguilles soyeuses jaune pâle, F $141-142^\circ$, très solubles dans C_6H_6 , et donnant une coloration jaune intense avec SO_2H_2 . Le *picrate* correspondant [$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$] cristallise du nitrobenzène en fines aiguilles orangées, F $221-222^\circ$ (décomp.). — 3° (IV) $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$. Aiguilles jaune clair (de l'acide acétique dans lequel elles sont très peu solubles) fondant à 310° (décomp.); rendement 90%. — 4° (VIII) $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}$. Longues aiguilles soyeuses jaune pâle (de l'alcool + benzène), F 171° , peu solubles dans l'alcool; le *picrate* correspondant [$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$] cristallise du nitrobenzène en belles aiguilles soyeuses orangé vif, F $245-246^\circ$ (décomp.). — 5° (X) $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NS}$. La base (VIII) est chauffée vers 310° avec la litharge, et le produit de réaction distillé sous vide, puis recristallisé dans le benzène. Magnifiques aiguilles soyeuses jaune clair, à fluorescence verte, triboluminescentes, peu solubles dans l'alcool, F $179-180^\circ$. Les solutions alcooliques ont une belle fluorescence mauve; l'acide

sulfurique donne une intense coloration orangée. Le *picrate* [$C_{16}H_{11}NS$, $C_6H_3O_7N_3$] cristallise du nitrobenzène en aiguilles soyeuses brillantes rouge orangé, se décomposant vers $249-250^\circ$. — 6° (V) $C_{18}H_{15}O_2NS$. Fines aiguilles jaunâtres (du nitrobenzène), F 247° (décomp.). — 7° (IX). $C_{17}H_{15}NS$. Belles aiguilles soyeuses jaune pâle (de l'alcool), F 138° , donnant une coloration orangée avec SO_2H_2 . Le *picrate* [$C_{17}H_{15}NS$, $C_6H_3O_7N_3$] est facilement soluble dans le benzène et en cristallise en aiguilles soyeuses brillantes jaune orangé, F $180-181^\circ$. — 8° (VI) $C_{16}H_{10}O_2NSBr$. Cristallise de l'acide acétique en aiguilles prismatiques jaunâtres se décomposant par chauffage au-dessus de 270° . — 9° (XI) $C_{16}H_{11}O_4NS$. On chauffe ensemble 12 heures $7^{5,2}$ d'acide ω -thénolpropionique, $6^{5,3}$ d'isatine, et 14^g de KOH dans 20^{cm^3} d'alcool et 10^{cm^3} d'eau. On dilue à l'eau après avoir chassé l'alcool, et acidifie à l'acide acétique; le précipité (9^g) est cristallisé dans l'acide acétique : on a de fins prismes jaunâtres se décomposant sans fondre en dessous de 315° . Par chauffage fort, on obtient la *quinoléine correspondante* $C_{14}H_{11}NS$ caractérisée par son *picrate* cristallisant du benzène en fines aiguilles jaune vif, F vers 202° (décomp.). La cyclisation de l'acide (XI) sera étudiée dans un autre Mémoire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'isatine et de la méthyl-5-isatine avec le thiachromannone et l'homothiachromannone*. Note de MM. PAUL CAGNIANT et ANTONIN DELUZARCHE, présentée par M. Marcel Delépine.

Le tétrophan (I), médicament à action strychninique employé contre certaines maladies de la moelle épinière, a été obtenu par J. von Braun ⁽¹⁾ en condensant, selon Pfizinger, l'isatine avec la tétralone- α . Avec la benzosubérone- α le même savant a préparé l'homotétrophan (II), que nous avons décarboxylé en benzosubéréno-(4'.5':3.2) quinoléine (III).

L'un de nous a déjà étudié l'extension de cette réaction à quelques indanones et tétralones substituées ⁽²⁾ et à quelques cétones tricycliques ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. La décarboxylation des acides obtenus a permis d'effectuer la synthèse de nouveaux hétérocycles azotés condensés ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾.

Ces deux réactions de condensation avec l'isatine et de décarboxylation des acides obtenus, étendue à des cétones elles-mêmes hétérocycliques, nous permet, dans le présent travail, de préparer de nouveaux hétérocycles condensés à deux hétéroatomes différents. Ainsi la thiachromannone de Krollpfeiffer et Schultze ⁽⁷⁾ (IV) se condense très facilement avec l'isatine pour donner l'acide thiachroméno-(3'.4':3.2)-quinoléine-carboxylique-4 $C_{17}H_{11}O_2NS$ (V). Avec la méthyl-5 isatine nous obtenons l'acide méthyl-6 thiachroméno-(3'.4':3.2)

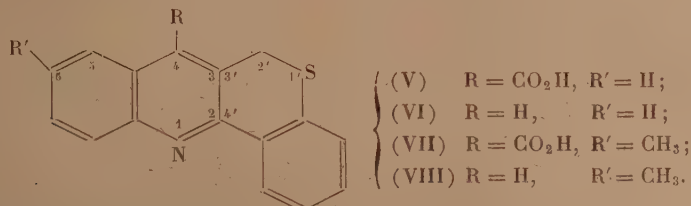
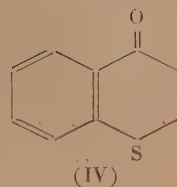
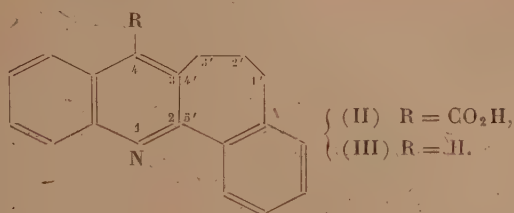
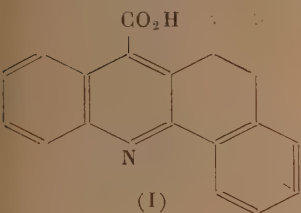
(1) Ber. de chem. Ges., 55, 1922, p. 3275.

(2) BUU HOÏ et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 5^e série, 10, 1944, p. 343.

(3) BUU HOÏ et P. CAGNIANT, Comptes rendus, 215, 1942, p. 144.

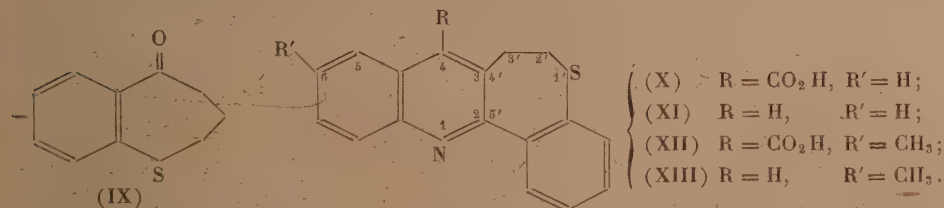
(4) BUU HOÏ et P. CAGNIANT, ibid., 216, 1943, p. 447.

(5) Ber. d. chem. Ges., 56, 1922, p. 1819.

quinoléine-carboxylique-4 $C_{18}H_{13}O_4NS$ (VII).

Avec l'homothiachromannone ⁽⁶⁾ (IX) nous obtenons de même, avec l'isatine, l'acide homothiachroméno-(4'.5':3.2) quinoléine-carboxylique-4 $C_{18}H_{13}O_2NS$ (X) et avec la méthyl-5 isatine l'acide méthyl-6 homothiachroméno-(4'.5':3.2) quinoléine-carboxylique-4 $C_{19}H_{15}O_2NS$ (XII).

L'étude des propriétés physiologiques de ces acides, comparées à celles du tétrophan et de l'homotétrophan est en cours. Tous ces acides, dont les sels de potassium sont assez peu solubles dans l'eau, se présentent sous la forme de poudres jaunes fondant au-dessus de 300°, de façon peu nette, en se décarboxylant en les bases correspondantes : thiachroméno-(3'.4':3.2) quinoléine (VI), méthyl-6 thiachroméno-3'.4':3.2 quinoléine (VIII), homothiachroméno-(4'.5':3.2) quinoléine (XI) et méthyl-6 homothiachroméno-(4'.5':3.2) quinoléine (XIII). Ces corps, très stables à la chaleur, incolores



ou à peine colorés, cristallisent très bien dans l'alcool et sont solubles en vert dans SO_4H_2 concentré. Les hétérocycles dérivés de l'homothiachromannone sont moins solubles dans les solvants et fondent plus haut que ceux qui dérivent de la thiachromannone.

Nous poursuivons ces recherches dans le domaine des cétones tricycliques soufrées dérivées des thionaphtols α et β .

(6) P. CAGNIANT et A. DELUZARCHE, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 677.

MODE OPÉRATOIRE. — La technique de condensation employée est celle déjà indiquée à plusieurs reprises ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, la durée de chauffage a été de 24 heures pour tous les essais. (III) $C_{18}H_{18}N$, E_{20} 250°, liquide visqueux, faiblement coloré ne cristallisant pas après un mois; picrate: petits cristaux jaune canari, assez solubles dans l'alcool absolu chaud, F instantané 191°. (VI) $C_{16}H_{11}NS$, E_6 245°, paillettes très faiblement colorées, F 99° (alcool); picrate: beaux cristaux jaunes (alcool absolu), F 197°. (VIII) $C_{17}H_{13}NS$, E_9 265°, belles paillettes de couleur légèrement saumon, moins solubles dans l'alcool que (VI), F 146-147°; picrate: belles paillettes jaune d'or, brillantes, F 215-216°. (X) $C_{17}H_{13}NS$, E_5 240°, petits cristaux incolores (alcool), F 145°; picrate: petits cristaux jaunes, F 188-190°. (XIII) $C_{18}H_{15}NS$, E_5 250°, petits cristaux incolores, F 169°; picrates: petites paillettes jaunes, F 202-204°.

Des résultats analogues ont été obtenus en condensant la chromannone et ses dérivés avec l'isatine.

GÉOLOGIE. — *Sur l'influence des pluviaux sur le creusement et le comblement fluviatiles pendant le Quaternaire.* Note ⁽¹⁾ de M. GEORGES CHOUBERT, présentée par M. Charles Jacob.

On admet, que, conformément à la théorie de l'eustatisme glaciaire, les *pluviaux* de l'Afrique du Nord, répliques des glaciations européennes, correspondent *exactement* aux régressions marines et aux phases de creusement fluviatiles, les *inter-pluviaux* aux transgressions et aux phases de comblement.

D'après les courbes de M. Milankowitch ⁽²⁾, la durée de chaque régression ne dépasse pas 40000 ans, sauf la régression würmienne dont la durée totale fut de 90000 ans.

En partant de ces considérations on s'explique mal que l'érosion régressive ait pu, pendant des laps de temps si courts, se répercuter d'une façon homogène sur la longueur totale des grands oueds marocains (dont le Dra ayant près de 1000^{km}) qui présentent tous les quatre niveaux habituels des terrasses. En n'appliquant que les lois classiques de l'érosion régressive, on arrive à ce résultat manifestement absurde que le surcreusement régressif du Dra aurait dû reculer de 1^{km} en 49 ans pour avoir le temps d'arriver jusqu'à sa source pendant la durée de chaque régression.

Les oueds du Haut-Atlas comportent également les quatre terrasses classiques tant qu'ils coulent en montagne ⁽³⁾. Ils les perdent en entrant dans la plaine du Haouz qu'ils traversent presque à fleur du sol. Leurs cônes de déjections d'âge différent s'emboîtent les uns dans les autres ou se recouvrent mutuellement. En aval de la transversale de Chichaoua, le Tensift, qui draine cette plaine et recueille les eaux de tous ces oueds, s'encaisse à nouveau et l'on

⁽¹⁾ Séance du 21 octobre 1946.

⁽²⁾ *Bull. Acad. Royale Serbe*, 1923.

⁽³⁾ J. DRESCH, *Recherches sur l'évolution du relief dans le Massif Central du Grand Atlas*, Tours, 1941.

y retrouve la même succession des quatre terrasses (³). La plaine du Haouz joue donc le rôle d'un niveau de base local pour les oueds de montagne, dont par conséquent le creusement ne pouvait être influencé par les oscillations du niveau de l'Océan qui ont eu lieu pendant le Quaternaire.

Les systèmes hydrographiques du Guir-Zousfana-Saoura et Ziz-Rheris-Daoura comportent les mêmes terrasses classiques qui prouvent que leur évolution a subi les mêmes phases de creusement et d'alluvionnement que les oueds des bassins atlantique ou méditerranéen. Or la Zousfana et la Daoura se perdent depuis la vidange du lac hammadien (Villafranchien) (⁴) dans le Sahara et ont donc eu pendant tout le Quaternaire des niveaux de base absolument indépendants de celui de la mer.

Ces faits permettent d'affirmer que les phases de creusement ou de comblement des oueds *sont indépendantes des oscillations du niveau marin*. Ils ne dépendent que des alternances climatiques (pluviosité) et sont dus au *régime hydraulique* des oueds, qui en est la conséquence.

On peut donc esquisser le tableau schématique suivant d'un cycle fluvial : lors d'un *pluvial*, tous les oueds surcreusent leurs lits simultanément sur toute leur longueur. A la fin du *pluvial*, le début du comblement est également un phénomène général ; le comblement commence partout par une phase grossière, caillouteuse ; puis, pendant l'*inter-pluvial*, la sédimentation fine, limoneuse, devient la règle dans tous les bassins. Ces phénomènes sont, autant qu'on puisse en juger, synchrones sur toute la longueur d'un même oued, ainsi que d'un oued à l'autre.

Cette indépendance du régime des oueds par rapport aux oscillations du niveau de base explique l'irrégularité des altitudes relatives des terrasses fluviales qui sont généralement inférieures aux chiffres théoriques établis d'après les terrasses marines : le surcreusement des oueds est moindre que l'amplitude de la régression. Ce phénomène devient particulièrement frappant, pour la régression würmienne, qui a atteint une altitude négative voisine de -100^m . Or, le surcreusement total correspondant des oueds ne dépasse que rarement 15^m .

L'action de l'érosion régressive déclenchée par cette dernière régression peut cependant être observée dans les embouchures de la plupart des oueds marocains. Dans le Bou Regreg, par exemple, elle est responsable d'un surcreusement considérable de son vaste estuaire ; il ne se fait plus sentir au delà des carrières de l'Oued Akreuch, où sa valeur devient normale. L'érosion régressive de la régression würmienne, la plus importante et la plus longue de toutes, ne s'est donc fait sentir que sur 10^{km} au maximum (ce qui donne pour la vitesse du recul du surcreusement 1^{km} en 1 000 ans environ).

Les lois d'Alexandre Surell ne doivent donc pas être appliquées aveuglément

(⁴) G. CHOUBERT, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5^e série, 15, 1945 (sous presse).

aux cours d'eau importants, tout au moins en Afrique du Nord, où, pendant le Quaternaire, des climats fort différents se sont succédés.

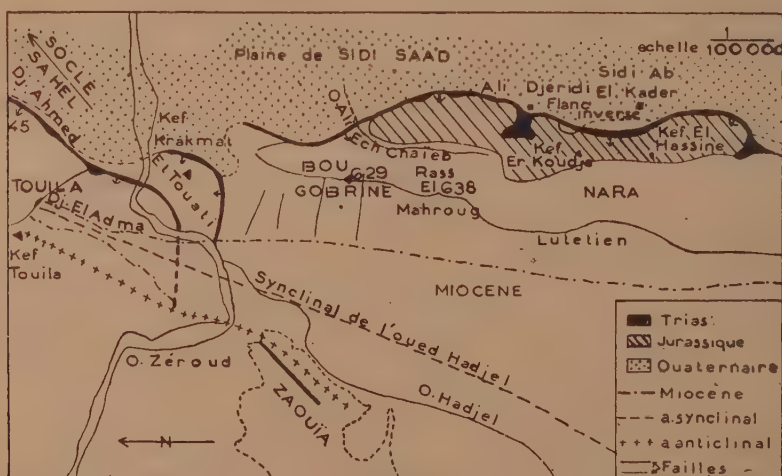
L'interdépendance étroite entre les phases climatiques et le régime de comblement ou de surcreusement des oueds se vérifie également au cours des époques de grandes régressions, comme l'Aquitarien, le Pontien et le Villafranchien. Malgré l'abaissement du niveau de base, c'étaient également les principales phases de comblement continental des bassins internes, dues essentiellement à des causes climatiques.

GÉOLOGIE. — *Structure de la chaîne des Djebels Nara et Touila (Tunisie Centrale).*

Note (1) de M. GILBERT CASTANY.

Dans la chaîne des plis qui s'étendent du Nara au Touila, nous pouvons distinguer trois ensembles : *a.* la chaîne des Djebels El Attaris, Nara et Bou Gobrîne; *b.* le Djebel El Touati; *c.* le massif du Djebel Touila.

a. La chaîne des Djebels El Attaris, Nara et Bou Gobrîne, de direction NS, représente le flanc occidental chevauchant d'un *pli-faille* dont le flanc oriental inverse est en partie effondré sous le quaternaire de la plaine de Sidi Saad.



La série, en apparence concordante, du Jurassique au Miocène, de pendage de 40 à 60 degrés Ouest, repose aux Kefs Krakrmat et Er Khoudja, ainsi qu'à Ali Djeridi sur une puissante formation de gypse avec calcaires siliceux au sommet, qui peut être attribuée au Trias. Au Kef Er Khoudja, le gypse probablement triasique du flanc occidental vient, par faille, au contact des calcaires à Gastéropodes du Londinien-Lutétien inférieur. Ces derniers reposent, en concor-

(1) Séance du 28 octobre 1946.

dance, sur des couches de gypse à intercalations de lumachelles d'âge Lutétien supérieur (*Ostrea Clot Beyei* Bellardi, *O. multicostata* Desh.). Tout à fait à la base affleurent les conglomérats pontiens à pendage de 70 degrés Ouest. Cette série renversée représente le flanc inverse du pli-faille qui, ici, est conservé. A 5^{km} au sud du Kef El Assine, on voit nettement les calcaires gris bleu du Jurassique, superposés, par faille, aux marno-calcaires du Lutétien supérieur à Thersités. Vers le Nord, au Djebel El Gueffaiat, la retombée anticlinale orientale du Jurassique, plus complète, arrive au contact du Quaternaire de la plaine. Le flanc inverse du pli-faille effondré n'est pas visible. Par places apparaît du Trias intrusif. Sur tout ce territoire les couches dessinent, dans leur ensemble, une voûte anticlinale, de direction NS, mais dans le détail, elles montrent une structure complexe, accidentée de nombreuses failles à faible rejet. Plus au Nord, le Jurassique disparaît à l'Oued Ali El Chaieb, coupé par la grande faille limite qui, au delà, met en contact le Tithonique et le Néocomien du flanc direct du pli avec le Quaternaire. Puis sur le versant Est du Bou Gobrîne, seul l'Albo-aptien borde la plaine. Cette structure avec disparition progressive vers le Nord, par cisaillement des étages inférieurs, est due au contre-coup de la poussée développée par la mise en place des écaïlles du Touati et du Touila qui sont venues chevaucher la terminaison septentrionale du Bou Gobrîne.

La structure du pli-faille est simple au Djebel El Attaris, mais à mesure que l'on s'approche du Bou Gobrîne, elle se complique de nombreuses failles transversales accompagnées de décrochements dus à la poussée exercée par les écaïlles du Touati-Touila.

b. Le Djebel Et Touati est une écaïlle orientée SO-NE, formée des étages albo-aptien au Miocène, avec lacune de l'Aptien supérieur au Suessonien peu épais et transgressif. Le pli dessine, au passage de l'Oued Zeroud, une jolie virgation produite par une poussée de direction NO-SE et due à la présence d'un môle résistant *oriental*.

c. Le massif du Djebel Touila a une structure complexe. Sa partie méridionale, aux Djebels Oust et El Adma, est un *pli-faille* orienté d'abord SO-NE, puis se redresse vers le Nord à hauteur de la ferme de la Fraternité. La faille est bien visible dans la coupe du Djebel Ahmed où elle accuse un pendage de 45 degrés Ouest et met en contact les grès albo-aptiens appartenant au flanc direct et les calcaires à Thersités du Lutétien supérieur représentant le flanc inverse. Dans sa partie septentrionale, au Kef Touila, la structure se complique. Ce massif résulte, en effet, de la convergence de deux plis, le Nara-Bou Gobrîne-Touati à l'Est et le Zaouia à l'Ouest, de direction SO-NE.

Dans son ensemble, le chaînon du Nara-Touila apparaît donc au Sud comme un *pli-faille* à regard oriental résultant de poussées orogéniques orientées. Au Nord du Djebel Bou Gobrîne, il se complique, en donnant une structure en écaïlles due à l'apparition de poussées NO-SE. C'est l'interfé-

rence de ces deux directions de poussées qui explique la complexité de la zone de Bou Gobrine et du Touila.

Ce *pli de couverture* traduit ainsi le jeu oblique d'une fraction du bâti profond et met en évidence l'influence du socle paléozoïque qui, proche au Nord-Est, dans la région du Sahel, a joué un rôle primordial.

GÉOLOGIE. — *Lacunes dans le Callovien et l'Oxfordien au Sud des Cévennes.*

Note de MM. HENRI TINTANT, MAURICE MAINGUY et MAURICE GOTTIS, présentée par M. Charles Jacob.

Sur la bordure méridionale du massif ancien des Cévennes, repose une belle série jurassique dont les différents termes forment de longues bandes orientées Est-Ouest et donnent naissance à d'importants massifs calcaires : Montagne de la Tessonne au S. W. du Vigan, Montagne des Cagnasses entre Sumène et Saint-Hippolyte-du-Fort (Gard).

Dans cette série avait été jadis signalée une lacune stratigraphique à la base du Jurassique supérieur, notamment à la Montagne de la Tessonne : absence de tout le Callovien pour L. Pellet ⁽¹⁾ et A. Jeanjean ⁽²⁾; absence du Callovien inférieur et de l'Oxfordien inférieur d'après G. Fabre ⁽³⁾. Cependant les auteurs les plus récents admettent ici l'existence d'une série continue. Pour Fr. Roman ⁽⁴⁾, si le Callovien de cette région est réduit, rien ne peut indiquer le voisinage d'une côte. Il n'y a pas lacune de sédimentation. R. Abrard admet lui aussi ⁽⁵⁾ l'existence d'un Callovien complet à la Tessonne. Mais il pense que le Callovien et l'Oxfordien pourraient être localement envahis par la dolomitisation et, par suite, confondus avec le Bathonien.

A l'occasion de courses pour le compte de la Société nationale des pétroles du Languedoc méditerranéen, nous avons pu étudier cette question de façon très détaillée.

1° A la Tessonne, au-dessus de la dolomie bathonienne et séparé d'elle par un hard-ground très net, on trouve un calcaire spathique riche en débris d'Échinodermes et de Lamellibranches, dont le faciès, comme l'a fait remarquer Fabre, rappelle curieusement la dalle nacrée du Jura. Cette couche, épaisse d'environ 4^m, nous a livré : *Macrocephalites macrocephalus* Schlot., *M. (Kamptcephalites) herveyi* Sow., *Sphæroceras (Morrisites) bullatum* d'Orb., *Perisphinctes (Grossouvria) subbakeriæ* d'Orb. Il s'agit donc de la zone à *M. macrocephalus*, et non de la zone à *R. anceps*, comme le pensait Fabre.

Cet horizon, terminé par une surface perforée, est immédiatement recouvert par les calcaires grumeleux et glauconieux de l'Argovien qui nous ont montré ici : *Sowerbyceras*

⁽¹⁾ Bull. Soc. Scient. Alais, 1895.

⁽²⁾ Mém. Acad. Nîmes, 1882.

⁽³⁾ Bull. Soc. Géol. Fr., 3^e série, 17, 1889, pp. 331-345.

⁽⁴⁾ Trav. Lab. Géol. Lyon, 5, VI, 1924, p. 6.

⁽⁵⁾ Bull. Soc. Géol. Fr., 5^e série, 6, 1936, pp. 7-10.

tortisulcatum d'Orb., *Perisphinctes variocostatus* Buck. et *Ochetoceras canaliculatum* v. B. Ce serait donc de l'Argovien supérieur (zone à *O. canaliculatum*). L'Argovien inférieur à *Cardioceras* (*Vertebriceras*) *vertebrale* semble faire défaut.

2° Des coupes analogues s'observent dans la partie Ouest de la chaîne des Cagnasses, aux environs de Sumène par exemple, où l'Argovien supérieur recouvre directement la dalle nacrée. Mais ici, on voit en certains points la dolomitisation envahir progressivement celle-ci. Le faciès dolomitique attribué au Bathonien peut donc monter, comme le pensait Abrard, plus ou moins haut dans le Callovien.

Près de Sumène également, sous le Roc de Banè, entre la dalle nacrée et l'Argovien, nous avons trouvé un banc de calcaire marneux à oolithes ferrugineuses, épais de 30^m à peine, mais très fossilifère : *Reineckeia anceps* Rein., *R. (Reineckeites) douvillei* Steimn., *Cosmoceras gulelmii* Sow., *Perisphinctes (Orioniodes) orion* Opp, et de très nombreux *Hecticoceras*. Cet horizon, seul représentant de la zone à *R. anceps* dans ce secteur, ne s'observe que sur une longueur de 100^m à peine.

3° Le faciès dalle nacrée se prolonge vers l'Est jusqu'aux environs de Saint-Hippolyte-du-Fort. Mais on voit alors le Callovien se compléter vers le haut et passer à des faciès plus marneux. A Vallatoujès par exemple, la dalle nacrée est surmontée par un complexe marneux d'environ 40^m d'épaisseur dont la base, plus marneuse, renferme quelques Ammonites pyriteuses indiquant la zone à *M. canizzaro* de la Voulte, c'est-à-dire l'équivalent méditerranéen de la zone à *P. kœnighi*, tandis que le sommet, plus calcaire, renferme *Reineckeia anceps* et *Erymnoceras coronatum*. Le Callovien est donc complet. Il est surmonté directement par l'Argovien inférieur à *Peltoceras* (*Gregoryceras*) *transversarium* Qu. et *Cardioceras* (*Vertebriceras*) *vertebrale*, extrêmement fossilifère, spécialement à Cazalei, près de Durfort.

Plus à l'Est, vers Anduze et Alais, la dalle nacrée a complètement disparu. La sédimentation marneuse commence dès le Bathonien supérieur (zone à *Strenoceras haugi*) et continue dans tout le Callovien qui augmente considérablement d'épaisseur.

En résumé : 1° la zone à *M. macrocephalus*, représentée par des marnes à fossiles pyriteux dans l'Ardèche et l'Est du Gard, prend, dans la partie occidentale de ce département, le faciès de la dalle nacrée; elle est parfois dolomitisée et se confond alors avec le Bathonien;

2° les horizons supérieurs du Callovien s'amincissent de l'Est à l'Ouest; ils disparaissent à partir de Vallatoujès, exception faite pour l'oolithe ferrugineuse du Roc de Banè;

3° l'Oxfordien s. st. (Divésien de Spath) manque dans toute la région étudiée;

4° l'Argovien inférieur semble également faire défaut à l'Ouest de Vallatoujès.

L'existence d'une lacune stratigraphique à la base du Jurassique supérieur de la bordure méridionale des Cévennes est donc confirmée. Cette lacune, limitée à l'Oxfordien dans la région d'Alès, s'accroît progressivement vers l'Ouest et atteint son maximum à la Montagne de la Tessonne où elle comprend la plus grande partie du Callovien, tout l'Oxfordien et l'Argovien inférieur.

GÉOLOGIE. — *Découverte de roches éruptives ordoviciennes dans les Pyrénées centrales.* Note de M. **EUGÈNE RAGUIN**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Silurien de la zone axiale des Pyrénées au Nord du Val d'Aran se compose de deux termes classiques, les phyllades et schistes quartziteux de l'Ordovicien et les schistes carburés du Gothlandien. En diverses régions, il a été envahi, ainsi que les termes plus récents du Paléozoïque, par des massifs granitiques dont plusieurs sont certainement carbonifères, et par des dykes variés de roches éruptives, émissaires plus ou moins lointains de ces granites. Mais on n'y a pas signalé, semble-t-il, de roches éruptives d'âge ordovicien. Or, dans le massif du Pic de Paragrano et du Pic de Bulard, qui forme limite entre les départements de l'Ariège et de la Haute-Garonne, entre le bassin supérieur de la Bouigane et celui du Ger, j'ai trouvé une coulée importante de rhyolite intercalée dans les assises supérieures de l'Ordovicien, peu au-dessous du contact du Gothlandien, ou même à ce contact, et plissée avec ces terrains.

La roche ressemble à un grès blanc, fin et homogène, souvent taché de brun par l'altération de petites inclusions de pyrite. Au microscope, elle se révèle être une roche éruptive très feldspathique à petits phénocristaux de quartz et de feldspath et à pâte microgrenue de quartz et d'albite. Les feldspaths sont très séricitisés. La présence d'orthose ne peut être affirmée avec certitude. Une partie de l'albite est peut-être secondaire. Parfois des textures sphérolitiques bien conservées s'observent dans la pâte. Il s'agit manifestement d'une rhyolite altérée.

L'extension du banc rhyolitique est au moins de 3^{km} sur 2^{km}, car on le suit en même position stratigraphique, de la Tucole de Paillère au Col d'Artigascou et au Pic de Paragrano. Sa puissance atteint une trentaine de mètres en plusieurs points. Auprès de l'ancienne mine de Pale de Rase, il supporte une puissante lentille de poudingue à gros éléments de quartzites et roches éruptives, traduisant une phase d'émersion. Au Col d'Artigascou, il se dédouble en deux bancs séparés par quelques dizaines de mètres de phyllades, le banc supérieur supportant directement les schistes carburés du Gothlandien. Ailleurs quelques dizaines de mètres de phyllades séparent le Gothlandien de la rhyolite. Dans le thalweg du Ger, une assise de dolomie massive ou rubanée est intercalée dans les schistes à dix mètres plus bas stratigraphiquement que la rhyolite. Mais un peu plus à l'Est, de la dolomie semble au contraire au-dessus de la rhyolite. Cette rhyolite paraît représenter une ou plusieurs coulées volcaniques, du fait de sa localisation dans les dernières assises ordoviciennes sur une distance importante, et de l'existence d'une phase d'émersion prouvée, au moins localement, au même niveau.

Les travaux de M. Dalloni (1) ont souligné dans les Pyrénées catalanes

(1) *Annales Faculté Sciences Marseille*, 26, III, 1930.

l'extension de poudingues dans l'étage Llandilo de l'Ordovicien, de grauwackes à faune néritique et de calcaires zoogènes dans l'étage Caradoc. Poudingues et calcaires sont connus dans l'Ordovicien des Pyrénées françaises à des niveaux stratigraphiques non encore bien déterminés. C'est ainsi que, à quelques kilomètres au Sud de Paragrano, j'ai trouvé aux mines d'Uls des calcaires schisteux à entroques intercalés dans les schistes de la partie supérieure de l'Ordovicien ⁽²⁾. M. Dalloni a fait remarquer la généralité de la régression marine indiquée par ces formations dans toute la chaîne des Pyrénées et la Montagne-Noire. Dans cette dernière région, M. Thorat et B. Gèze ont précisé récemment l'existence de légers mouvements orogéniques suivis d'une émergence avant le Caradoc, cette émergence ayant été accompagnée de l'émission de coulées volcaniques rhyolitiques ⁽³⁾.

Mes observations confirment l'analogie de l'histoire ordovicienne des Pyrénées et de la Montagne-Noire. Il y a aussi, dans la zone des Pyrénées que j'ai étudiée, une période d'émergence et de volcanisme rhyolitique avant la fin de l'Ordovicien. Cette période est peut-être un peu plus récente, vu le contact éventuel de la rhyolite et du Gothlandien, sans qu'il soit possible de préciser davantage, faute de stratigraphie bien établie dans l'Ordovicien des Pyrénées françaises.

HYDROLOGIE. — *Sur la date du maximum printanier dans le bassin du Tobol.*
Note ⁽¹⁾ de M. VLADIMIR FROLOW.

Le Tobol draine près de 1200^{km} de versant Est de l'Oural, comportant deux régions montagneuses séparées par une zone d'inflexion axiale de l'Oural moyen. Cette structure de la bordure marque de son empreinte l'évolution annuelle de l'écoulement dans le bassin du Tobol. La carte accompagnant cette Note permet de mettre en évidence cette caractéristique, ainsi que deux autres, l'une au retard de l'établissement des températures positives qui croît vers le Nord, et l'autre, à l'influence secondaire de l'altitude dans les hauts bassins des affluents.

Les données sur les crues et sur les débits mensuels des cours d'eau du bassin du Tobol se trouvent dans le fascicule 3 du tome V des *Materiali po rejimou rek SSSR*, publié par le Service hydrométéorologique de l'U. R. S. S. Certaines échelles (au nombre de 31) ont des séries assez longues des maxima et de leurs dates; d'autres (au nombre de 21) possèdent des séries plus courtes des débits mensuels moyens, suffisantes pourtant pour le calcul de la composante annuelle ($T = 12$).

⁽²⁾ E. RAGUIN, *Bull. Soc. Géol. France (C. R. sommaire)*, 14, 1944, p. 63.

⁽³⁾ M. THORAT et B. GÈZE, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 891.

⁽¹⁾ Séance du 28 octobre 1946.

Conclusions. — 1° Le régime de la date du maximum annuel est tout d'abord influencé par la latitude. La région du cours supérieur du Tobol est en avance de 50 jours sur la Sosva et de 70 jours sur la Lozva, ce qui donne une différence moyenne de un jour par quinzaine de kilomètres. La décroissance de la phase vers le Nord est une caractéristique primordiale de cette région.

2° Cependant, les rivières Oï, Isset et Toura sont franchement plus précoces que si la latitude était seule agissante. Le Mias l'est certainement, comme le montre sa phase à Kargopolé (la phase de la composante annuelle est artificiellement retardée aux échelles amont). On notera aussi que les dates indiquées pour le bassin de la Toura se rapprochent de celles trouvées précédemment pour le versant ouest de l'Oural dans cette région, tandis que les autres cours d'eau, qui descendent vers l'Est des massifs plus élevés, montrent un retard dû à cette barrière.

Il y a donc une région assez étendue d'avance de phase et l'on ne peut la rattacher qu'à l'existence de la zone d'inflexion axiale de l'Oural moyen, par où passent les vents d'Ouest et qui reste enneigée moins longtemps. Cette influence du relief atteint 30 jours environ, comme on le voit en examinant la répartition des dates sur la carte.

3° On notera cependant que même dans la zone d'avance de phase on constate un retard relatif vers le Nord. Ce retard relatif est du même ordre de grandeur que ce qui a été indiqué à 1°.

4° L'apport des affluents descendant de la zone d'inflexion axiale de l'Oural moyen est suffisant pour influencer la crue du Tobol, lui-même, qui a la date médiane de son maximum (de même que la phase de la composante annuelle) sensiblement identique à Kourgan et à Yaloutorovsk. La dépression axiale fait avancer la crue de 7 jours à Kourgan et de 10 jours à Yaloutorovsk.

5° L'influence plus secondaire, de l'altitude ressort du fait que le maximum annuel est légèrement plus tardif aux échelles amont du réseau de la Toura par rapport aux échelles situées à l'entrée dans la plaine. Les renseignements altimétriques ne sont pas encore suffisants pour donner une valeur à ce retard qui semble être de l'ordre de 1 à 2 jours par 100^m d'élévation dans les conditions de pente du versant Est de l'Oural moyen.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Neutrons solaires et météorologie.*

Note (1) de M. JEAN LACAZE, présentée par M. Charles Maurain.

A diverses reprises (2) j'ai attiré l'attention sur une fuite électrométrique anormale d'origine solaire, d'abord constatée et étudiée à l'Observatoire de

(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 533.

Tamanrasset, et que j'ai attribuée à une émission neutronique du Soleil, plutôt qu'à l'intervention de l'ultraviolet ⁽³⁾.

Or, des chercheurs américains ⁽⁴⁾ ont récemment trouvé un effet des nuages sur les indications des compteurs de neutrons à BF_3 et Be^{10} transportés en avion.

J'ai moi-même constaté cet effet en mai dernier, mais avec un appareillage rudimentaire, qui était le seul dont je pusse disposer (appareillage construit à l'Observatoire de Trappes); il consistait en une lampe-électromètre Mazda, dont la grille polarisée était reliée à un disque métallique horizontal de 10^{cm} de diamètre, supportant une plaque de paraffine de 2^{cm} , $\frac{5}{8}$ d'épaisseur. Les protons éjectés de la paraffine par les neutrons ⁽⁵⁾ sont partiellement arrêtés par le disque métallique, dont un microampèremètre traduit les variations de charge. Trois ascensions ont été effectuées, en Junker 88 calorifugé (cabine sans écran hydrogéné), dont une à 4600^{m} . Les vibrations, d'ailleurs relativement faibles, de l'avion, ne se communiquaient pas au microampèremètre. La plus grande déviation obtenue a été de $12 \mu\text{A}$, la couche de fracto-cumulus se trouvait alors à 2000^{m} , et les cirrus étaient minces et rares. La valeur de départ du courant de plaque a été retrouvée chaque fois à l'atterrissage (vols d'une durée de une heure au-dessus de Brétigny). Le pilote (capitaine J. Israël) a, autant que possible, fait varier la position de son appareil par rapport aux nuages d'eau liquide suffisamment développés que nous rencontrions; leur effet était bien celui qui était attendu (diminution de la déviation lorsque la quantité d'eau atmosphérique au-dessus de l'appareil augmentait).

Agnew, Bright et Froman ⁽⁴⁾ ont fourni une loi numérique concernant la variation des indications i de leurs compteurs, au-dessus de 7000 pieds :

$$i = \frac{1}{e^{0,083 \cdot P}},$$

P, pression en millimètres de mercure. Cette loi fournit une courbe dont la pente, entre les altitudes 7 et 8^{km} par exemple, est environ 20 fois celle de la courbe moyenne d'intensité en altitude du rayonnement cosmique général ⁽⁶⁾. Il s'ensuit, en raison de l'importance du freinage des neutrons par les corps hydrogénés, que la répartition des neutrons d'origine cosmique dans l'atmosphère est extrêmement sensible à la répartition de l'eau en altitude, et, particulièrement, de l'eau substratosphérique ⁽⁷⁾, comme je l'avais déjà remarqué à Tamanrasset ⁽²⁾.

⁽³⁾ Archives originales du Centre de Documentation du C. N. R. S.

⁽⁴⁾ *Physical Review*, 70, july 1946, p. 102.

⁽⁵⁾ P. C. AEBERSOLD and G. A. ANSLOW, *Physical Review*, january 1946.

⁽⁶⁾ J. THIBAUD, *Vie et transmutation des atomes*, 1942, fig. 58, p. 201.

⁽⁷⁾ P. QUENEY, *Conférence à l'Association française pour l'avancement des Sciences*, 21 octobre 1945.

Les données actuelles de Physique nucléaire ne permettent pas encore d'aller plus loin, avec une sécurité suffisante, dans les considérations numériques, quoiqu'elles confirment (*) la loi citée de décroissance avec l'altitude de l'intensité des neutrons rapides cosmiques.

SÉISMOLOGIE. — *Les deux violents séismes de Larissa de 1892 et de 1941 (Grèce).*

Note de M. ANGE GALANOPOULOS, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Sur la base de rapports relativement détaillés sur les effets du violent tremblement de terre du commencement de janvier 1892, je suis amené à conclure que son origine dans un foyer situé sur la ligne de fracture dirigée le long des côtes orientales de Thessalie n'est nullement prouvée.

Au point de vue des effets, ce séisme appartient aux tremblements de terre endommageants (Schadenbeben) et son foyer doit être considéré de deuxième classe.

Si maintenant l'on examine les effets du tremblement de terre du 1^{er} mars 1941, particulièrement dans les lieux les plus endommagés de la ville de Larissa, on remarque en premier lieu que leur importance doit être imputée surtout à la structure exceptionnellement défavorable du sous-sol de cette ville. Il y a lieu, en outre, d'attirer l'attention sur ce fait que la ville a subi à plusieurs reprises d'intenses bombardements, antérieurement au tremblement de terre; à côté des dommages plus ou moins graves infligés aux édifices, ces bombardements ont sans doute provoqué des dislocations dans les substructures de la ville et une diminution de résistance des constructions. L'œuvre destructrice de la secousse séismique était ainsi largement préparée. Ce dernier tremblement de terre a donc agi ici plutôt comme un coup de grâce.

L'opinion ainsi exprimée trouve une justification dans le fait que les villages proches de Larissa, qui eux n'avaient pas subi de bombardements avant la secousse séismique, ont été relativement peu endommagés bien que leurs constructions aient eu une résistance inférieure. Se basant sur cette observation, on pourrait estimer que les effets séismiques sur la ville de Larissa auraient à peine dépassé le 7^e degré de l'échelle de Mercalli-Sieberg si Larissa n'avait pas subi de bombardement antérieur et, ainsi, les effets de ce dernier tremblement de terre n'auraient pas été plus graves que celui du commencement de janvier 1892. Délaissant les effets observés sur la ville de Larissa faussés par les bombardements et se basant seulement sur les effets observés sur les villages voisins, on peut penser que l'épicentre du séisme doit être situé plutôt au nord-est de la ville de Larissa, près du village de Macrychori, sur la bordure de rupture occidentale du bassin de Larissa. Étant donné que la partie nord-est

(*) W. M. POWELL, *Physical Review*, 69, may 1946, p. 385.

de la plaine de Larissa a subi un affaissement récent, non encore régularisé, il faut admettre comme probable que les tremblements de terre de Larissa sont à rapporter à des secousses de franchissement brusque d'obstacles locaux au cours de cet affaissement qui n'est peut-être pas terminé.

Il y a lieu de remarquer que tout séismologue qui repousserait l'effet des bombardements antérieurs comme cause de perturbation de la figure séismique, mais qui soutiendrait que les effets vraiment graves observés dans la ville de Larissa exigent l'existence d'un foyer séismique de deuxième classe, en pourrait trouver l'explication dans la structure exceptionnellement défavorable du sous-sol de cette ville justifiant l'apparition d'un noyau séismique d'action agrandie (Erdbebenkern).

Par contre, l'admission d'un tel foyer dans la ville de Larissa ne peut s'expliquer par aucune faille connue, et laisserait inexplicable la faiblesse des dommages infligés aux villages immédiatement proches de cette ville.

HISTOLOGIE. — *Étude biométrique de l'origine des cellules à réserve du post-abdomen des Polyclinidæ*. Note de M. JEAN-MARIE PÉRÈS, présentée par M. Louis Fage.

Les recherches que je poursuis depuis plusieurs années m'ont démontré que les éléments libres de l'hémolymph des Ascidies proviennent toujours, soit des lymphocytes (éléments sanguins vrais), soit des pseudohémostoblastes (éléments pseudo-sanguins), issus eux-mêmes les uns et les autres des hémohistioblastes. La lignée sanguine existe seule, ou à peu près, chez les Ascidies simples, tandis que la lignée pseudo-sanguine domine largement dans l'hémolymph des *Polyclinidæ*, *Didemnidæ* et *Pyrosomidæ* ⁽¹⁾.

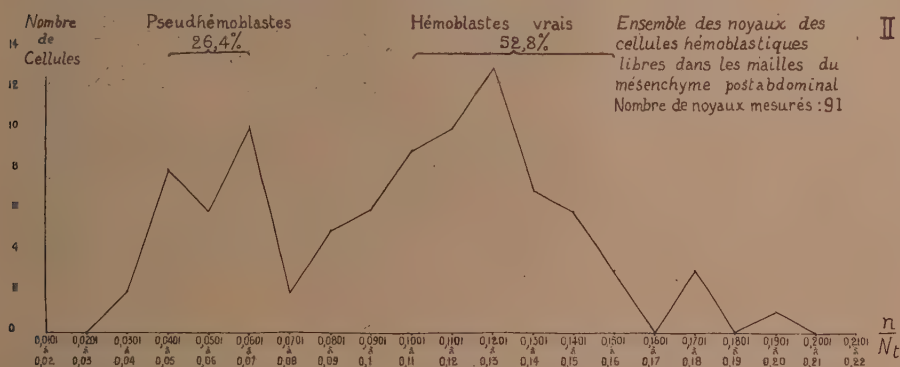
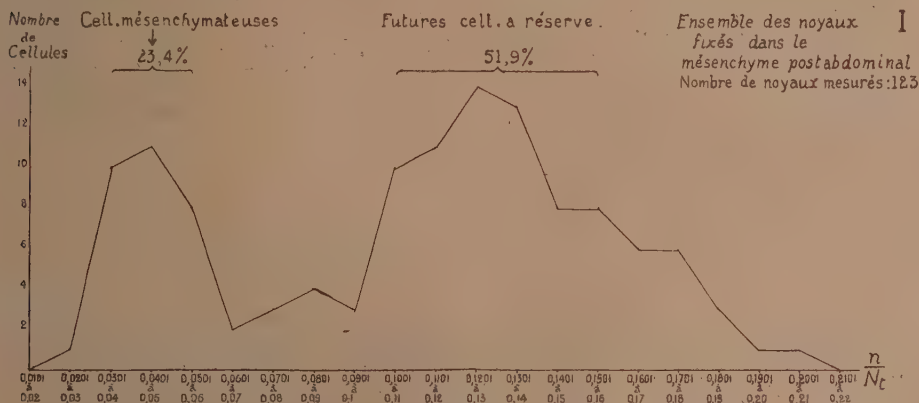
Une seule catégorie d'éléments libres : les cellules à réserve du post-abdomen des *Polyclinidæ* paraît faire exception à cette règle, et les caractères nucléaires de ces éléments, dont Azéma ⁽²⁾ a étudié en détail les inclusions cytoplasmiques, m'a suggéré la possibilité de leur filiation directe à partir des hémoblastes vrais.

L'abondance des cellules à réserve du postabdomen est très variable parce que liée au métabolisme des réserves durant la vie de l'ascidiozoïde et son bourgeonnement. Cherchant à observer, chez des zoïdes d'*Amaroucium turbinatum*, encore au début de l'édification de leurs réserves, l'apparition de jeunes cellules à réserve à partir des hémoblastes vrais, j'ai constaté que, chez ces zoïdes, le postabdomen, encore dépourvu de cellules à réserve individualisées, est occupé de part et d'autre de l'épicarde par un réticulum mésenchymateux. Ce mésenchyme postabdominal montre des noyaux assez peu chromatiques,

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 644.

⁽²⁾ *Ann. Inst. Oc.*, 17, 1937, p. 1.

pourvus d'un petit nucléole, qui sont ceux des cellules propres à ce mésenchyme, cellules dont j'ai récemment (1) précisé l'origine; mais on y observe aussi de gros noyaux pourvus d'un nucléole énorme et à chromatine périphérique assez abondante, noyaux qui sont identiques à ceux des cellules à réserve



classiques. Dans la substance fondamentale du conjonctif, au voisinage de ces noyaux dont le pourtour est assez basophile, se montrent des granulations protéiques assez réfringentes et des vacuoles analogues à celles des cellules à réserve. Il est hors de doute que ces énergides sont des cellules à réserve en puissance, qui n'auront qu'à augmenter leurs réserves et à se dégager du mésenchyme au sein duquel elles ont élaboré leurs inclusions, pour réaliser la forme cellulaire que nous connaissons comme étant celle des cellules à réserve adultes.

La question se pose de savoir quelle est l'origine des noyaux des futures cellules à réserve. J'ai essayé de la résoudre par les méthodes biométriques appliquées aux surfaces de section du nucléole (n) et du noyau (Nt), méthodes dont j'ai donné ici-même un exemple récent (3). La présence dans le polygone

(3) Bull. Soc. Roy. Zool. Belg., 1946 (sous presse).

de variation I de deux maxima montre qu'il y a discontinuité entre les deux types de noyaux inclus dans le mésenchyme, et que le passage graduel des uns aux autres doit être écarté. La possibilité d'une division directe ou indirecte qu'aucune observation cytologique n'appuie est à écarter également, d'autant plus qu'on conçoit mal comment un noyau très pauvre en chromatine et à petit nucléole pourrait se diviser pour donner deux noyaux à chromatine plus abondante et nucléole plus gros. Le polygone de variation II montre [avec moins de netteté que pour *A. pallidum* ⁽²⁾], à cause du nombre plus faible des éléments mesurés] l'existence des deux catégories de cellules hémoblastiques : pseudhémoblastes et hémoblastes vrais. La comparaison de I et II montre que, aux fluctuations près, les maxima des deux polygones sont deux à deux comparables dans leurs valeurs et dans leurs pourcentages : *a.* futures cellules à réserve (I) et hémoblastes vrais (II); *b.* cellules du mésenchyme (I) et pseudhémoblastes (II). Le petit décalage vers l'origine des abscisses pour les cellules du mésenchyme par rapport aux pseudhémoblastes, provient, comme je l'ai déjà signalé ⁽³⁾, de ce que l'immobilisation des pseudhémoblastes dans le conjonctif est suivie d'un léger accroissement de Nt , la valeur de n restant constante ou même diminuant légèrement.

Ces considérations biométriques confirment entièrement les observations cytologiques et permettent d'affirmer que les cellules à réserve prennent naissance à partir d'hémoblastes vrais qui colonisent le mésenchyme postabdominal, et, sous forme d'énergides, y édifient leurs inclusions caractéristiques avant de se dégager de ce mésenchyme pour se réindividualiser en véritables cellules à réserve qui seront utilisées lors de la strobilisation du postabdomen.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *L'innervation des vaisseaux rétiens.*

Note ⁽¹⁾ de M. JACQUES MAWAS, présentée par M. Justin Jolly.

De toutes les circulations locales de l'organisme, celle de l'œil, et plus particulièrement celle de la rétine, est incontestablement la mieux et la plus anciennement connue. Grâce à la transparence parfaite des milieux oculaires, on peut l'étudier sur le vivant sans aucun artifice capable de la modifier. En effet, il y a longtemps déjà que la circulation des globules rouges a été vue directement à l'ophtalmoscope par Cuignet (1866) dans les capillaires de la membrane hyaloidienne de la Grenouille, puis peu de temps après chez l'Homme. Sans aucune instrumentation d'ailleurs on peut voir entoptiquement sa propre circulation capillaire, comme cela est bien connu depuis De la Hire jusqu'à Fortin. C'est aussi pourquoi depuis Pourfour du Petit et Claude Bernard,

⁽¹⁾ Séance du 21 octobre 1946.

elle fut choisie par les physiologistes comme objet d'étude. Rappelons parmi les nombreux travaux publiés sur cette question, ceux de toute première importance de nos maîtres Morat et Doyon (1890-1892), ceux de P. Bailliart sur la pression artérielle rétinienne et ses variations normales et pathologiques, enfin la constatation faite chez l'Homme par R. Leriche (1920) d'une vaso-dilatation à la suite d'une sympathicotomie péricarotidienne interne.

Comment se fait-il donc qu'une telle circulation, si bien connue des ophtalmologistes qui peuvent l'enregistrer avec une grande précision par la photographie et la cinématographie, le soit si peu des histologistes ? Plus spécialement, comment se fait-il qu'on ne connaisse absolument rien sur son innervation propre. A lire les classiques, la circulation rétinienne serait la seule circulation locale qui échapperait à toute influence directe du système nerveux. Les auteurs des précis ou traités, sans avoir jamais abordé personnellement cette question, sont cependant très affirmatifs à son sujet. C'est ainsi, par exemple, que Magitot conclut dans un livre récent que « contrairement à la choroïde qui possède un abondant réseau vaso-moteur, les vaisseaux rétiniens n'en ont pas ». Et il ajoute pour mieux préciser son opinion qui est celle de tous les classiques : « Les fibres nerveuses péri-vasculaires n'apparaissent qu'en arrière de la lame criblée ».

Il y aurait ainsi au niveau de la rétine antithèse flagrante entre fonction et structure. Cette contradiction entre les données de la physiologie et l'opinion unanimement exprimée par les ophtalmologistes correspond-elle à la réalité ? Nous ne le croyons pas. Les recherches que nous avons entreprises sur des rétines humaines et de mammifères (du Bœuf surtout dont la rétine est très vascularisée) nous ont montré que les vaisseaux rétiniens ne font pas exception à la règle générale. Nous pouvons affirmer qu'ils sont richement innervés et que, par conséquent, pas plus que les autres vaisseaux de l'organisme, ils n'échappent à l'influence du système nerveux dont ils sont et demeurent tributaires comme l'indiquent les constatations suivantes :

1° *Fibres vaso-motrices*. — Il existe autour des vaisseaux rétiniens, et plus spécialement autour des artères, un riche réseau de fibres nerveuses. Ces fibres, qu'on pourrait confondre à un examen superficiel avec celles du nerf optique, en sont cependant indépendantes. Elles se condensent autour des vaisseaux, les entourent et s'enroulent autour de l'adventice, de telle façon à former parfois de véritables bracelets. Elles s'entrecroisent par endroits et semblent se terminer en boutons soit sur, soit dans les parois vasculaires. Elles sont nues, variqueuses, de calibre variable. Lorsqu'un vaisseau principal donne une collatérale, celle-ci entraîne avec elle son propre équipement nerveux qu'on peut suivre jusqu'aux capillaires. C'est dans les couches plexiformes internes et des bipolaires qu'on peut voir ces fibres dans toute leur pureté, sans mélange et sans confusion possible avec les fibres optiques préganglionnaires

dont ces couches sont dépourvues. Il s'agit là incontestablement de fibres vaso-motrices ⁽²⁾.

2° *Terminaisons nerveuses sensibles*. — A côté de ces dernières, nous avons à mentionner l'existence dans certains vaisseaux de terminaisons en anse, en peloton simple, ou en forme de trèfle, constituées par de très fines fibrilles qui ressemblent à des terminaisons sensibles et qui en sont en fait.

3° *Terminaisons nerveuses spéciales*. — Nous signalons enfin, sans y insister longuement dans cette Note, car elles méritent une étude spéciale, la présence de terminaisons nerveuses spéciales qui ressemblent à celles décrites par *Golgi* et par *Mazzoni* dans d'autres organes et qui se terminent soit dans la paroi, soit autour d'elle. Ces terminaisons spéciales sont probablement destinées à réagir aux variations de la pression intraoculaire, de façon à maintenir une pression artérielle rétinienne suffisamment élevée et une circulation capillaire assez rapide, conditions indispensables à la vie particulièrement intense des neurones rétiniens.

Fibres vaso-motrices, fibres sensibles, terminaisons nerveuses spéciales; voilà ce dont nous pouvons affirmer la présence dans la rétine.

Des techniques plus perfectionnées, de meilleurs objets d'études complèteront sans doute ce nouveau chapitre de l'histologie de la rétine. Tels quels, les résultats acquis, malgré leurs lacunes et leurs imperfections, méritent d'être connus. Nous espérons qu'ils contribueront à la révision de nos connaissances histo-physiologiques dont elles pourront expliquer les divergences et atténuer les contradictions. Dans d'autres domaines, ceux de la thérapeutique et de la neuro-chirurgie, la découverte de l'innervation des vaisseaux rétiniens ouvre des perspectives pleines de possibilités et d'espoir.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Actions vitaminiques B₁ et B₂ des ptérines et de l'acide folique sur les Rats circumectomisés.* Note ⁽¹⁾ de MM. **HENRI BÉNARD**, **RENÉ-GUY BUSNEL**, **PAUL CHAUCHARD**, M^{me} **HENRIETTE MAZOUÉ** et M. **MICHEL POLONOVSKI**, transmise par M. Paul Portier.

La vicariance de certaines ptérines avec les vitamines B₁ et B₂ chez le Rat ou le Pigeon, et non chez *Polytomella circa* ⁽²⁾, laissait le champ libre à une explication mettant en cause une synthèse bactérienne vitaminique par la flore du gros intestin de ces animaux. Pour nous rendre compte du bien-fondé d'une

⁽²⁾ Est-il nécessaire d'affirmer ici que les fibres que nous venons de décrire n'ont rien à voir avec les Gitterfasern argentophiles, que la méthode d'*Achucaro* met si parfaitement en évidence autour de certains vaisseaux rétiniens, ni avec des fibres névrogliales que les techniques que nous employons ne colorent pas.

⁽¹⁾ Séance du 26 août 1946.

⁽²⁾ R. G. BUSNEL, P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ, M. PESSON, R. VIEILLEFOSSE et M. POLONOVSKI, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 171.

telle hypothèse, nous avons étudié l'action de quelques ptérines sur des Rats privés chirurgicalement de leur poche cœcale, et soumis aux régimes d'avitaminose B₁ ou B₂ de Randoin et Lecoq, et de Randoin, Raffy et Aguirrezabala.

Ayant reçu de l'acide folique de synthèse, que nous devons à l'amabilité de M. Stokstead et de l'Institut de recherches Lederle, nous avons expérimenté, avec cette nouvelle vitamine ptérinique, ainsi qu'avec la lumazine, la xanthoptérine, et l'isoxanthoptérine, à la dose de 50γ *pro die*, en injection sous-cutanée.

Les chiffres ci-dessous résument nos expériences en avitaminose B₂.

| | Poids départ. | A vécu | Mort au | Poids terminal. | Gain. | Glycémie. |
|---|------------------|----------|----------------------|--------------------|------------------|-----------------------|
| Témoin négatif normal. | 33 ^g | — | 44 ^e jour | 28 ^g | — 3 ^g | 1,65 ^{g/100} |
| Témoins négatifs | 25 | — | 25 | 27 | + 2 | — |
| cœcumectomisés. | 57 | 24 jours | — | 51 | — 6 | 1,3 |
| | 28 | — | 7 | 26 | — 2 | — |
| Régime de base | 64 | 50 | — | 70 | + 6 | 1,07 |
| + 50γ isoxanthoptérine... | 48 | 41 | — | 39 | — 9 | 1,12 |
| | 40 | — | 58 | 42 | + 2 | — |
| Id. | 53 | 52 | — | 50 | — 3 | 0,56 |
| + 50γ lumazine. | 35 | — | 30 | 28 | — 7 | — |
| | 37 | — | 23 | 27 | — 10 | — |
| Id. | 40 | — | 59 | 41 | + 1 | — |
| + 50γ xanthoptérine. | 50 | 64 | — | 51 | + 1 | 0,65 |
| | 40 | — | 19 | 31 | — 9 | — |
| Id. | 50 | — | 31 | 39 | — 11 | — |
| + 50γ acide folique. | 53 | 52 | — | 58 | + 5 | 0,60 |
| | 41 | — | 28 | 31 | — 10 | — |
| Régime de base + 20γ B ₂ . | 35 | 70 | — | 127 | + 92 | 0,80 |
| Témoins positifs | 40 | — | 49 | 53 | + 13 | — |
| cœcumectomisés | 41 | — | 42 | 41 | 0 | — |
| (régime de base + 20γ B ₂). | 50 | 47 | — | 59 | + 9 | 0,80 |

On remarque que les Rats cœcumectomisés, dont le régime fut complété par addition de vitamine B₂ (20γ *pro die*), restent carencés en un ou plusieurs facteurs, dont l'alimentation de base a dû être privée au cours de sa purification et dont le besoin se fait sentir après une phase de croissance comparable à celle des témoins normaux. La croissance s'arrête alors et l'on observe une chute rapide du poids, la mort survenant après 45 jours en moyenne. Par comparaison avec l'animal normal, on voit que la flore cœcale synthétise les substances qui manquent à ce régime purifié, car, soumis à ce régime carencé, des Rats normaux recevant 20γ de B₂, arrivent à croître à la moyenne de 25 par jour. Une même constatation se retrouve d'ailleurs chez les Rats témoins négatifs normaux ou cœcumectomisés, l'absence de cœcum accélérant la mort d'environ 40 %.

La glycémie des Rats témoins positifs cœcumectomisés reste normale, ce qui indique bien que la carence dont meurent ces animaux n'est pas une aribo-

flavinose. L'hyperglycémie se manifeste au contraire chez les témoins négatifs où elle atteint jusqu'à 15,65 %/100.

La lumazine, la xanthoptérine et l'acide folique aux doses utilisées, ont une action variable : les Rats, relativement les plus lourds au départ de l'expérience, survivent le plus longtemps, la lumazine et l'acide folique étant moins actifs que la xanthoptérine. Les animaux soumis à l'une de ces 3 ptérines présentent, après 55 jours d'expérience, une hypoglycémie (05,55 à 05,65 %/100) à l'inverse de ce que l'on observe dans la carence en vitamine B₂.

L'isoxanthoptérine possède une action plus accentuée, analogue à celle de la riboflavine. Les courbes de croissance, sans être aussi nettes que celles des témoins positifs, traduisent cependant une augmentation régulière, pendant un certain temps.

Les expériences faites sur les Rats cœcumectomisés en avitaminose B₁ conduisent à des résultats d'une interprétation comparable. Alors que les témoins négatifs, soumis au seul régime de base, mouraient au 27^e jour et que les témoins positifs (régime de base + 5γ B₁) survivent avec un gain de poids de 56^e au 28^e jour, l'addition à ce même régime de base de nos ptérines a conduit aux gains de poids suivants :

+ 5γ d'acide folique : + 17^e au 28^e jour.

+ 5γ de xanthoptérine : + 20^e au 28^e jour.

+ 5γ de lumazine : + 29^e au 28^e jour.

Toutes ces substances ptériniques ont donc une action vicariante nette, quoique moins active, à dose égale, que l'aneurine. Il est vrai qu'il ressortait déjà de nos expériences antérieures (³), réalisées avec d'autres substances ptéridiniques que les doses efficaces de ces dernières devraient atteindre de 4 à 20 fois celles de l'aneurine. Mais la quantité de ptérines dont nous pouvions disposer ne nous a pas permis un tel protocole d'expérimentation.

En conclusion, s'il est avéré que ces ptérines ont, chez le Rat cœcumectomisé, une action vicariante de celle de l'aneurine, et si ces résultats confirment la notion d'*homotélie* que nous avons établie antérieurement (⁴) en utilisant d'autres ptérines, la diminution de croissance qu'accusent les Rats privés de cœcum par rapport aux normaux, est en faveur d'une action vitaminique indirecte, par synthèse bactérienne, aux dépens des noyaux ptéridiniques ainsi ajoutés aux régimes de base.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h 15^m.

A. LX.

(³) *Ibid.*, 218, 1944, p. 609.

(⁴) R. G. BUSNEL, P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ et M. POLONOVSKI, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 50.

ERRATA.

(Séance du 20 août 1945.)

Note de M. *Léo Kaloujnine*, Sur les p -groupes de Sylow du groupe symétrique du degré p^m :

Page 222, ligne 1 en remontant,

lire $\left[-a(x_1 + a, x_2 + a(x_1 + a), \dots, x_l + a(x_1 + a, x_2 + a(x_1 + a), \dots, x_l + a(\dots))) \right]$,

Page 224,

ligne 2, lire $\left[a(s_1, s_2, \dots, s_l) b(s_1 a^{-1}, s_2 a(s_1)^{-1}, \dots, s_l a(s_1, s_2, \dots, s_l)^{-1}) \right]$,

ligne 4, lire $\left[a(s_1 a, s_2 a(s_1 a), \dots, s_l(s_1, a, s_2 a(s_1, a), \dots, s_l a(\dots)))^{-1} \right]$

(Séance du 5 août 1946.)

Note de M. *Jacques de Lapparent*, La géochimie du chemin des profondeurs dans le passage des bauxites aux émeris :

Page 265, ligne 16 du texte, *au lieu de ce dont on peut s'étonner, lire ce dont on ne peut s'étonner.*

(Séance du 21 octobre 1946.)

Note de M. *Maurice Séguin*, Structure moléculaire des phényluréthanes :

Page 626, 1^{re} ligne du tableau, *au lieu de $10^6 k_m$, lire $-10^6 k_m$.*

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1946.

Faune de l'Empire français. VI. *Coléoptères carabiques de la région malgache* (Première partie), par RENÉ JEANNEL. Paris, Office de la recherche scientifique coloniale, 1946; 1 vol. 28^{cm}, 5.

Auguste Comte. *Le prolétariat dans la Société moderne*. Textes choisis, publiés par les ARCHIVES POSITIVISTES. Paris, Maison d'Auguste Comte, 1946; 1 vol. 22^{cm}, 5.

Le peuplement entomologique du Rosier, par ROBERT HARDOUIN. Paris, R. Foulon, 1943; 1 vol. 24^{cm} (présenté par M. M. Caullery).

Le mimétisme animal, par ROBERT HARDOUIN. Paris, Presses universitaires de France, 1946; 1 vol. 24^{cm}.

Que sais-je? Séismes et Volcans, par JEAN ROTHÉ. Paris, Presses universitaires de France, 1946; 1 vol. 17^{cm}, 5.

Encyclopédie biologique. XXIV. *Les doctrines de Georges Cuvier dans leurs rapports avec le transformisme*, par GEORGES DEHAUT. Paris, Paul Lechevalier, 1945; 1 vol. 25^{cm}.

Diagnoses Algarum novarum post sylloges editionem Descriptarum. Myxophyceæ I. Centuria VIII, par JOSEPH DE TONI. Brixia: Typis artigian. Sumptibus Auctoris, 1939-1946; 1 vol. 18^{cm}, 5.

Generalization of Sundman's fundamental Equality to the Case of more than three Bodies, par GODOFREDO GARCIA. Extrait de *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 28, n° 10, 1942; 1 fasc. 25^{cm}, 5.

Sobre el fenómeno giroscópico en el movimiento del proyectil. Año V. Vol. V. Fasc. III. — *Sobre la regularización del problema plano de los tres cuerpos*. Año V. Vol. V. Fasc. III. — *Sobre una nueva forma de las desigualdades de K. Sundman en el problema de los tres cuerpos*. Año V. Vol. V. Fasc. IV, par GODOFREDO GARCIA. Extracto de las *Actas de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Lima*. Lima, 1942. 3 fasc. 25^{cm}.

Universidad Mayor de San Marcos. *Influencia de la rotación del planeta en el movimiento del proyectil en un medio resistente*. n° 429. Año XLI. — *Resolución general del problema balístico comprendiendo las correcciones de esfericidad del planeta, de densidad del medio, de la gravedad y de la acción del viento*. n° 429. Año XLI. — *El problema general de la Balística Exterior*. n° 432. Año XLIII. — *El problema de los tres cuerpos*. N° 440. Año XLIV. — *La obra científica del señor Profesor George D. Birkhoff*. N° 440. Año XLIV. — *Generalización de la expresión de Lagrange. Generalización de la desigualdad de Sundman, deducida de la homogeneidad de la función potencial y de la función auxiliar de Birkhoff para los problemas de los n cuerpos e infinito número de cuerpos (gas gravitacional o nebulosa)*. N° 443. Año XLV. — *Sobre la regularización del problema plano de los tres cuerpos*. Nos 443-444. Año XLV. — *Sobre la ampliación de las leyes de Newton y de Kepler para explicar clásicamente el corrimiento secular del perihelio de los planetas, la determinación del periodo de la revolución anomalística y de la revolución sideral*. N° 447. Año XLVI. — *Sobre la integración de la ecuación completa de la difusión y*

su aplicación al estudio de la célula. Nº 448. Año XLVI. — *Sobre la integración de la ecuación de la difusión para el caso de una célula esférica.* Nº 449. Año XLVI. — *Sobre el estado actual del Sistema Solar Nuevas fuerzas disipativas que actúan además de la atracción universal el Problema de los tres cuerpos, siendo el sistema disipativo.* Nº 450. Año XLVI. — *Sobre una nueva teoría cosmogónica.* Nº 450. Año XLVI. — *Sobre la intervención en el Sistema Solar además de la atracción universal de fuerza disipativas y de fuerza giroscópicas.* Nº 452. Año XLII, par GODOFREDO GARCIA. Extrait de *Revista de Ciencias*. Lima; 13 fasc. 24^{cm}, 5.

Id. — *Sur la formule de Stokes dans la théorie de la gravité,* par GODOFREDO GARCIA et ALFRED ROSENBLATT. Extrait de *Revista de Ciencias*, Nº 429. Año XLI. Lima; 1 fasc. 24^{cm}, 5.

La métrica en un espacio μ -Dimensional. — *El problema de los dos cuerpos en el espacio tridimensional en la teoría clásica,* par GODOFREDO GARCIA. Extrait de *Revista de Ciencias*. Nº 116. Año XXXVIII. Lima, 1936; 2 fasc. 24^{cm}, 5.

Rendiconti della R. Accademia nazionale dei Lincei. *Le equazioni generali della dinamica relativista ristretta,* par GODOFREDO GARCIA. Roma, Dott. Giovanni Bardi, 1938, XVI; 1 fasc. 28^{cm}, 5.

Mouvement des projectiles autour de son centre de gravité. Sur le mouvement gyroscopique. Mouvement pendulaire des projectiles. Dérivation, par GODOFREDO GARCIA. Lima, 1940; 1 fasc. 24^{cm}, 5.

Teoría de las ondas sísmicas de lord Rayleigh en medios cristalinicos del sistema cubico, par GODOFREDO GARCIA. Extrait de *Publicaciones de la Facultad de Ciencias fisicomatemáticas.* Nº 143. Buenos Aires, Tomas Palumbo, 1941; 1 fasc. 26^{cm}.

Sobre la regularización del problema plano de los tres cuerpos, par GODOFREDO GARCIA. Extrait de *Publicaciones del Instituto de Matematica.* Vol. V. Rosario, 1943; 1 fasc. 25^{cm}, 5.

Actas de la Academia Nacional de Ciencias exactas, físicas y naturales de Lima. Año Séptimo. Vol. VII. Fasc. II. Lima, 1944; 1 fasc. 25^{cm}.

Extracto de las *Actas de la Academia Nacional de Ciencias exactas, físicas y naturales de Lima.* Año IV. Vol. IV. Fasc. III, 1941. — *Sobre la Representación paramétrica de las ondas elásticas (ondas sísmicas) en medios anisótropos en el sistema cristallino exagonal (con isotropía transversal, ondas internas).* — Año VI. Vol. VI. Fasc. I, 1943. *Sobre una generalización de una nueva desigualdad deducida de la función auxiliar de K. Sundman generalizada por George D. Birkhoff en el problema de los tres cuerpos.* — Año VI. Vol. VI. Fasc. II, 1943. *Movimiento de un sistema continuo por sola gravitación. Aplicación a las nebulosas.* — Año VII. Vol. VII. Fasc. I, 1944. *Sobre las leyes de la densidad en las nebulosas en función de la distancia.* — Id. — Fasc. III, 1944. *Generalización de la teoría del Virial.* — Id. — Fasc. V, 1944. *Generalización de la desigualdad de Lagrange-Birkhoff para un sistema disipativo en un campo vecino al newtoneano.* — Año VIII. Vol. VIII. Fasc. II, 1945. *Sobre la integración de la ecuación de la difusión para el caso de una célula esférica.* — Año IX. Vol. XI. Fasc. I, 1946. *Forma cardinal canónica de las ecuaciones del movimiento de los tres cuerpos interviniendo además de la atracción universal, fuerzas disipativas y fuerza giroscópicas.* — Id. — *Ecuaciones cardinales y escalares mas generales de la dinámica de los cuerpos con movimientos internos,* par GODOFREDO GARCIA. Lima; 9 fasc. 25^{cm} (présentés par M. P. Montel).

L'énumération transfinie, par ARNAUD DENJOY. Livre I. *La notion de rang.* Paris, Gauthier-Villars, 1946; 1 vol. 25^{cm}.

Notions fondamentales de biochimie à l'usage des candidats aux facultés et écoles de médecine, par CLÉMENT DÜVAL. Paris, Gauthier-Villars, 1946; 1 vol. 25^{cm}.

Cinquantenaire de Madagascar. Cinquante années d'efforts scientifiques et sociaux pour le développement de l'agriculture malgache, publié sous la direction de M. AUGUSTE CHEVALIER. Extrait de la *Revue internationale de botanique appliquée*. Tome XXVI, n° 286 bis. Numéro spécial sur Madagascar. Paris, Muséum national d'histoire naturelle. Laboratoire d'agronomie coloniale, 1946; 1 vol. 24^{cm}.

Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel, par JEAN-PAUL MATHIEU. Conférences. - Rapports sur les recherches récentes en physique. Premier volume. Paris, Centre national de la recherche scientifique et Société du Journal de physique, 1946; 1 vol. 25^{cm}.

La science et l'état planifié, par JOHN R. BAKER, in *Collection civilisation*. Paris, Librairie de Médecis, 1946; 1 vol. 19^{cm}, 5.

Le problème de la signalisation ferroviaire et sa solution rationnelle, par RAYMOND TUOT. Paris, Dunod, 1946; 1 vol. 25^{cm}.

Commission technique des États et propriétés de surface des métaux. *Journée des États de surface*. Paris, 23-26 octobre 1945. Paris, Éditions de l'Office professionnel général de la transformation des métaux, 1946; 1 vol. 27^{cm} (présenté par M. A. Portevin).

